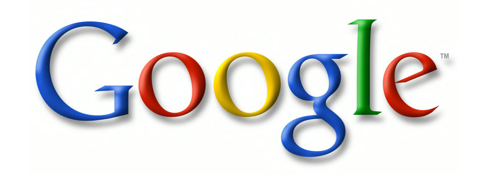


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

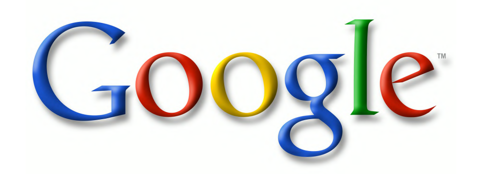
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

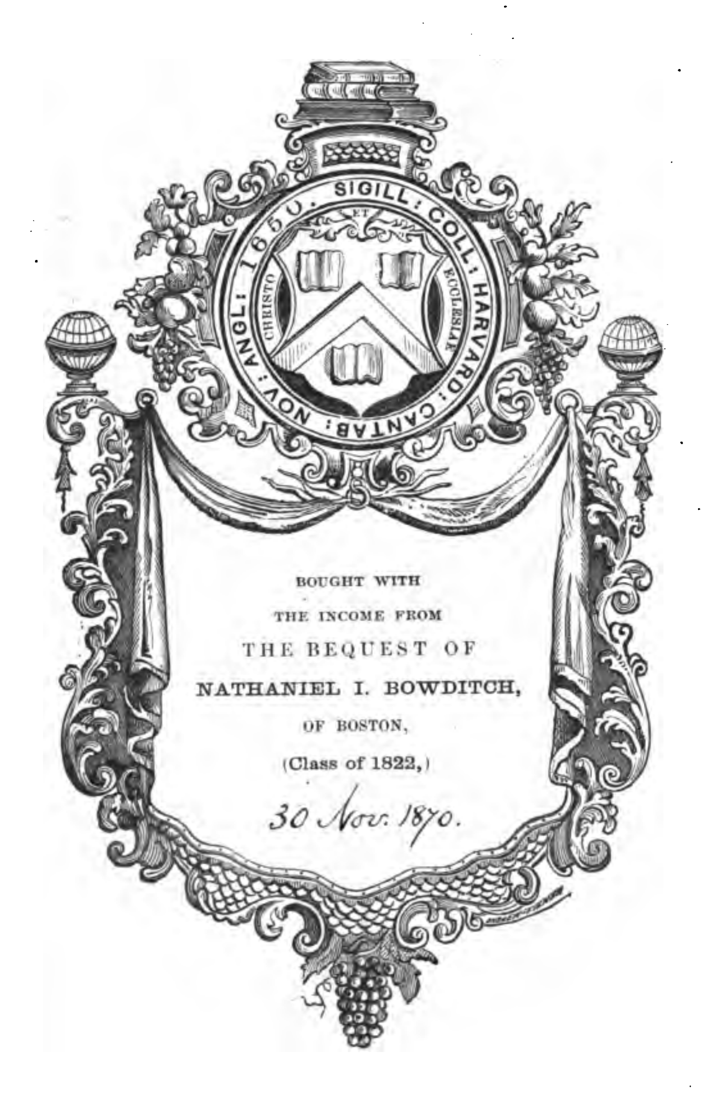
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

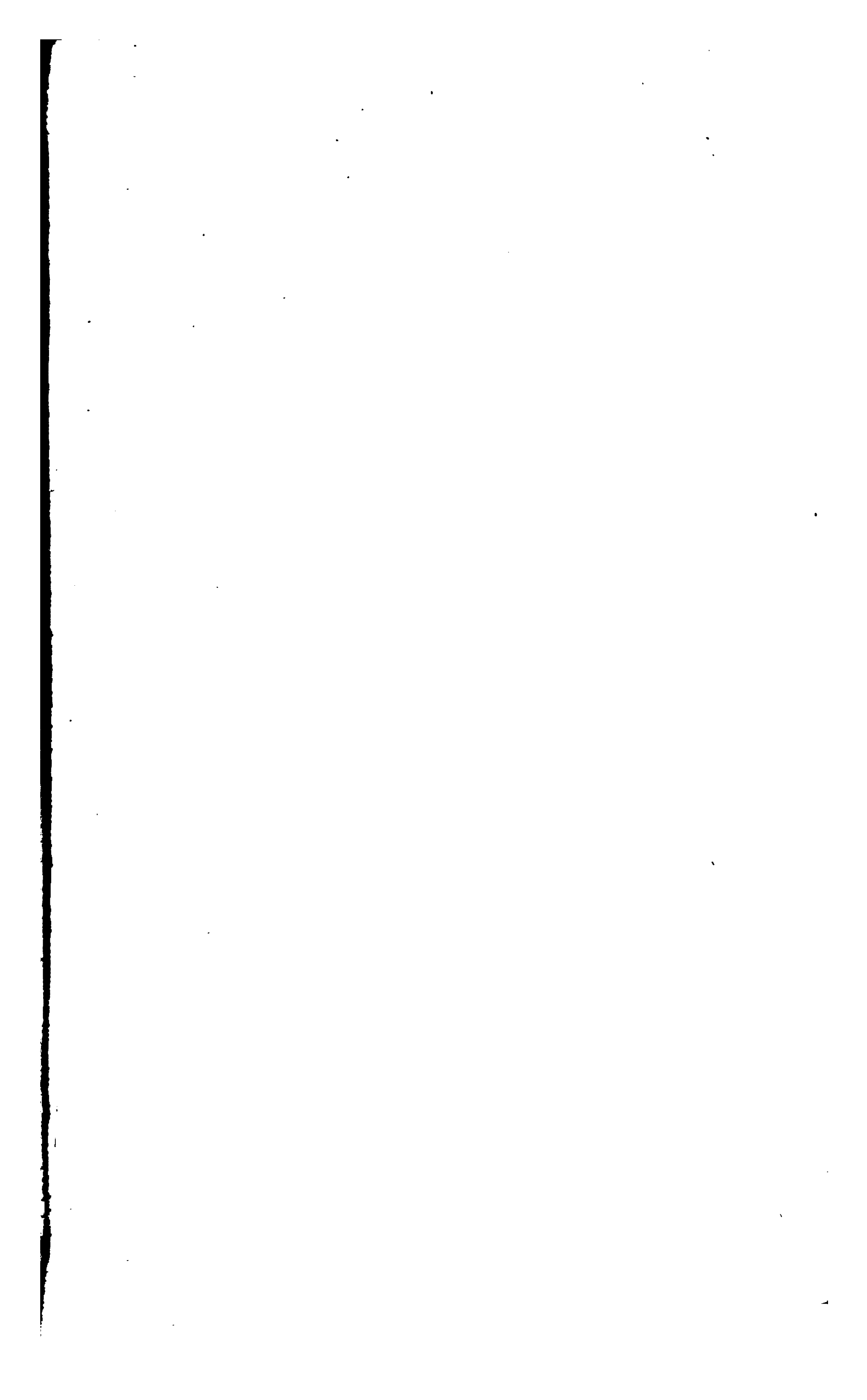
+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

49.79


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
30 Nov. 1870.



Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie

herausgegeben

von

Heinrich August Ludwig August
Med.-Rath Dr. Wiggers und Dr. A. Husemann,
Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

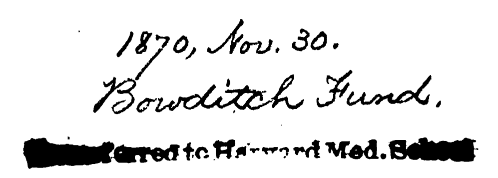
Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

2. Jahrgang. 1867.

(Der ganzen Reihe siebenundzwanzigster Jahrgang).

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1868.



Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für" anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Berichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein H das Atom =6,24 und ein Ħ das Aequivalent =12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf den Sauerstoff =100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte consequent zu bleiben (vergl. S. 224 dieses Berichts).

Literatur

für

Pharmacognosie und Pharmacie.

1. Pharmacopoeia, British. London 1867. By Spottiswode.
2. Wood: Chemical Notes to the British Pharmacopoeia of 1867. London.
3. Cooley: The mixture Book, or Mixtures Pharmacopoeial, Hospital and Magistral; their Preparation, Formulae, Doses, Leading Uses and Synonymes; including Quack Medicines. London 1867. By Hardwyke.
4. Orosi: Manuale dei medicamenti galenici e chimici con la descrizione dei loro caratteri, la loro preparazione, la virtu terapeutica etc. Firenze 1867. Camelli.
5. Dorvault L'Officine, ou repertoire général de Pharmacie pratique etc. 7 Edit. Paris 1867. Chez Asselin.
6. Casselmann: Commentar zur *Russischen Pharmacopoe* nebst Uebersetzung ihres Textes und einer Berücksichtigung der neuesten Pharmacopoeen des Auslandes. St. Petersburg 1867. Bei Schmitzdorff (Röttger).
7. Bouchardat: Nouveau Formulaire magistrale etc. Edit. 14. Paris 1867.
8. Clement: Agenda formulaire du veterinaire practicien pour 1867. Paris.
9. Agenda memento du Médecin (de poche) pour 1868. Paris chez Delahaye.
10. Erdmann & Hertwig: Thierärztliche Receptirkunde und Pharmacopoe, nebst einer Sammlung bewährter Heilformeln. 2. Aufl. Berlin 1867. bei Hirschwald.
11. Rechenknecht zur Erleichterung des Taxirens der Recepte nach der Königl. Preussischen Arzneitaxe. Berlin 1868. bei Gaertner.
12. Stromeyer: Tabellen zur Vergleichung des bisherigen Medicinalgewichts mit dem Grammengewichte für Aerzte und Apotheker. Hannover 1867 bei Schmorl & Seefeld.
13. Stromeyer: Tabellen zur Umsetzung des bisherigen Medicinalgewiehts in das neue Medicinal-(Grammen-)Gewicht, nach Maasgabe der officiellen Tabellen zum bequemeren Gebrauch auf dem Receptirtische, durch alle gebräuchlicheren Gewichtsgrössen vervollständigt. Hannover 1867, bei Schmorl & Seefeld.
14. Wittstein: Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate. München 1867. Bei Grubert.
15. Duflos: Chemisches Apothekerbuch. Theorie und Praxis der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden pharmaceutisch-technisch- und analytisch-chemischen Arbeiten. 5. Bearbeitung. Breslau 1867. Bei Hirt.
16. Duflos: Die Prüfung chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittelung in Gemengen. Ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Breslau 1867. Bei Hirt.

17. Marquart's Einführung in die organische Chemie und die Kenntniss der pharmaceutisch wichtigen organisch-chemischen Präparate. Neu bearbeitet von H. Ludwig. Mainz 1867. Bei Kunze.
18. Marquart's Einführung in die practische Pharmacie und die Kenntniss der pharmaceutisch wichtigen anorganisch chemischen Präparate. Neu bearbeitet von H. Ludwig. Mainz 1867. Bei Kunze.
19. Attfield: An Introduction to pharmaceutical Chemistry. London 1867.
20. Hager: Erster Unterricht des Pharmaceuten in 92 Lectionen. Berlin 1867. Bei J. Springer.
21. Mallaina: Historia de la Farmacia. 2 Edit. Madrid 1867.
22. Deriard: Synonymie chimique et pharmaceutique etc. 2 Edit. Paris 1867. Chez Menier.
23. Geerts: de Pharmacie en het pharmaceutisch Onderwijs etc. Utrecht 1867. Broese.
24. Wöhler: Grundriss der unörganischen Chemie. 14 umgearbeitete Auflage. Mit einer Einleitung: Allgemeines, und einem Kapitel: Theoretisches etc. von H. Kopp. Berlin bei Duncker & Humblot.
25. Kekulé: Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Erlangen bei Enke.
26. Moraes e Valle: Manuel Maria de, Consideraçoes geraes sobre Pharmacia theorico-practica. Rio Janeiro 1866.
27. Schlickum: Chemische Untersuchungsmethode für ärztliche, pharmaceutische, technische und landwirthschaftliche Zwecke. Neuwied 1867. Bei Heuser.
28. Lion: Compendium der Sanitäts-Polizey und gerichtlichen Medicin für Physiker, Juristen und Apotheker. Berlin 1867. Bei J. Springer.
29. Mulder: Die Chemie der austrocknenden Oele, ihre Bereitung und ihre technische Anwendung in den Künsten und Gewerben. Nach der Holländischen Original-Ausgabe bearbeitet von F. Müller. Berlin 1867. Bei J. Springer.
30. Erhard: Die giftigen Pflanzen-Alkaloide und deren Ausmittelung auf mikroskopischem Wege. Passau 1867. Bei Deiters. (Besondere Ausgabe der im Jahresberichte für 1866 S. 255 angezeigten wichtigen Arbeit.)
31. Moitessier: De l'emploi de la lumière polarisée dans l'examen microscopique des farines. Montpellier 1867. Chez Coulet.
32. Strohecker: Systematischer Plan medicinisch-botanischer Excursionen in die Umgebung von München. München 1867. Bei Gummi.
33. Argenti: Album de la flora medico-farmaceutica industrial indigena y exotica etc. Con 300 laminas iluminadas. Madrid. Bailly-Bailliere.
34. Handatlas sämmtlicher medicinisch-pharmaceutischer Gewächse, oder Abbildung und Beschreibung der officinellen Pflanzen von Buchheim, Clarus, Oesterlen etc. 4. Aufl. Jena 1867 bei Mauke.
35. Howard: Die Nueva Quinologia von Pavon. In deutscher Uebersetzung herausgegeben von dem allgemeinen Oesterreichischen Apotheker-Vereine. Wien 1867.
36. Vogl: Die Chinarinden des Wiener Grosshandels und der Wiener Sammlungen. Mikroskopisch untersucht und beschrieben. Wien 1867. Bei C. Gerold's Sohn.
37. Müller: Alphabetisches Wörterbuch synonymer lateinischer, deutscher und böhmischer Namen der früheren und jetzigen officinellen Pflanzen etc. Prag 1867. Bei Rziwnatz.
38. Linke: Atlas der Giftpflanzen, oder Abbildung und Beschreibung der den Menschen und Thieren schädlichen Pflanzen. 2. Aufl. Leipzig 1867. Bei Baensch.
39. Fuentes: Memoire sur le *Coca* du Perou, ses charactères botaniques, sa culture, ses propriétés hygiéniques et thérapeutiques. Paris 1867. Laine & Havord.

40. Pasteur: Etudes sur le *vin*, ses maladies, causes qui les provoquent, procédés nouveaux pour le conserver et pour le vieillir. Paris 1867. Masson & Fils.
41. Hallier: Gährungserscheinungen. Untersuchungen über Gährung, Fäulniss und Verwesung, mit Berücksichtigung der Miasmen, Contagien und der Desinfection. Leipzig 1867. Bei Engelmann.
42. Hanstein: Pharmaceutisches Wochenblatt, insbesondere den materiellen Interessen des Standes gewidmet. Heidelberg 1867. Bei Weiss.
43. Hensel: Die Retorte. Zeitung für practische Pharmacie. Berlin 1867. Bei Conrad.
44. Hager & Jacobsen: Industrieblätter. Wochenschrift für Fortschritt und Aufklärung auf den Gebieten der Gewerbe, der Hauswirthschaft, der Gesundheitspflege etc. 4. Jahrgang 1867. Berlin. Selbstverlag von Dr. Hager.
45. Heppe & Kohlmann: Correspondenzblatt für Apotheker, Droguisten, Chemiker etc. Leipzig 1867. Bei Kürsten.
46. Müller: Addressbuch für die deutschen Apotheker, Droguenhandlungen, chemischen Fabriken, Mineralwasser-Anstalten und die mit denselben im Geschäftsverkehr stehenden Gewerbszweige. Berlin 1867. In Commission bei J. A. Müller.
47. Pharmaceutischer Kalender für Norddeutschland auf das Jahr 1868. Berlin bei J. Springer.
48. Vorwerk: Pharmaceutischer Kalender für Süddeutschland auf das Jahr 1868. Speyer im Selbstverlag.
49. Medicinal-Kalender für den Preussischen Staat auf das Jahr 1868. Berlin bei Hirschwald.
50. Klinger: Pharmaceutischer Taschen-Kalender auf das Jahr 1868. Wien bei Fromme.
51. Annuaire pharmaceutique, fondé par Reveil & Parisel, ou exposé analytique des travaux de Pharmacie, physique, histoire naturelle medicale, thérapeutique etc. précède du Compte-Rendu des travaux de la Société de Pharmacie, par M. Buignet pendent les années 1865—1866, par Parisel 5 Année 1867 forment la 7 Année pharmaceutique. Paris, Bailliere & Fils.
52. Roubaud: Annuaire médical et pharmaceutique de la France pour 1867. Paris.
53. Ocaña: Revista pharmaceutica de 1865. Suplemento à la botica para 1866. Madrid. Bailly-Bailliere.
54. Debenedetti: Gazzetta dei farmacisti italiani. Giornale di chimica, fisica, farmacia etc. Voghera 1867. Gatti.
55. Cardone: Bolletino dell' Associazione farmaceutica Lombarda. Milano 1867.
56. Bancheri: Rivista farmaceutica Italiana. Genova. Tipogr. Sociale.
57. Hanke: Leitfaden zur Vorbereitung auf die Preussische Gehilfen-Prüfung. Für Eleven der Pharmacie. 2 Theile. 3. Aufl. Leipzig 1867, bei H. Schulze.
58. Becker: Das Aceton (Acetonol), der geheime Weingeist der Adepten: Spiritus Vini Lulliani philosophici, und seine medicinische Anwendung. 2. Aufl. Mühlhausen 1867. Bei Heinrichshofen.

Zu einer eingehenderen Besprechung sind mir nicht allein die schon im vorigen Jahresberichte S. 2 unter Nr. 23 und 24 als vordatirt aufgeführten Werke von Henkel und Flückiger, sondern auch die hier unter Nr. 6 und 14 genannten Werke gütigst zugesandt worden, und lasse ich dieselbe hier nun in der planmässigen Allgemeinheit und Kürze folgen.

1. Die beiden Werke von Henkel und von Flückiger sind einerseits neue und sehr erfreuliche Beweise von dem mehrseitigen regen Streben, die Lehrbücher der Pharmacognosie mit den unaufhörlich sich ihr darbietenden Erweiterungen und Berichtigungen, wie solche auch dieser Bericht im Folgenden sehr zahlreich wieder nachweist, stets auf der Höhe unseres Wissens zu erhalten, anderseits aber auch Zeugen, dass für die systematische Behandlung derselben noch kein allgemein befriedigender Weg hat gefunden werden können. Mit dem Wege, welcher dazu in diesen beiden neuen Werken eingeschlagen und verfolgt worden ist, wird sich Ref. niemals befreunden können, worüber ich mich bei der Rechtfertigung wegen des von mir in meinem Handbuche der Pharmacognosie zu Grunde gelegten botanischen Systems S. 79 bereits ausführlich ausgesprochen habe, indem darin wieder auf's Neue eine Art Anerkennung der Ansichten von Schleiden liegt, welcher die Kunde von dem Ursprunge der rohen Arzneimittel für gleichgültig erklärte, wenn man sie selbst nur als isolirte Objecte richtig kenne und sie für diese Kenntniss nur irgendwie zweckmässig in Gruppen ordne und abhandle. In Folge dieser Ansicht wird man sich leicht die mehr oder weniger verschiedenen und nach allen Seiten hin sich immer mehr verzweigenden Systeme in der Pharmacognosie erklären, womit in neuerer Zeit der Eine den Anderen zu überflügeln strebt, ohne wahrscheinlich jemals Sieger zu bleiben. Gleichsam heimathlos sieht man die verschiedenen Substanzen, nachdem sie einmal den Pflanzen und Thieren entnommen sind, in die gewählten verschiedenen Gruppen und mit der Vermehrung derselben wiederum aus der einen in die andere wandern, ohne also feste Wohnsitze finden zu können. Selbst wenn man auch bei der Gliederung zu diesen Gruppen die botanischen Namen der einzelnen Theile der Pflanzen und Thiere, die Aehnlichkeit in der anatomischen Beschaffenheit und gewisse Bestandtheile derselben möglichst berücksichtigt, so werden in den erzielten Gruppen, mit wenigen Ausnahmen, doch immer nur Stoffe neben einander zu stehen kommen, deren Bestandtheile, wegen welcher wir sie anwenden, weder chemisch noch therapeutisch so analog sind, wie wenn wir sie nach natürlichen Familien ordnen und die verschiedenen Theile aus einerlei Quelle nicht von einander trennen, sondern bei dieser gleich der Reihe nach aufführen, und wenn auch, wie gewöhnlich, bei den einzelnen Substanzen in den gewählten Gruppen die Namen der Quellen, so wie die der Familien, Klassen und Ordnungen, zu welchen dieselben gehören, sorgfältig vorbemerkt werden, so liegt darin doch keine wissenschaftliche Bedeutung mehr, wenigstens nicht die, welche eine Pharmacognosie der Arzneikunde, welcher sie ja allein nur ihre Entstehung verdankt und deren Anforderungen sie allein nur zu befriedigen hat, gewähren könnte und sollte. Nach dieser Abschweifung komme ich nun specieller zu den erwähnten beiden neuen Werken

a. Das Werk von Henkel zerfällt in 2 Theile, in die Pharmacognosie des Pflanzenreichs und die des Thierreichs. Der erste Theil ist so vollständig, dass man nicht leicht ein Mittel darin vermissen wird, während der zweite Theil nur die noch allgemein gebräuchlichsten Substanzen aufgenommen hat (selbst Blutegel, Aselli, Milch, Eier etc. ausschliesst) und dieselben in 4 Gruppen (ganze Thiere, Theile von Thieren, Secrete und Excrete) vorführt. In dem ersten Theile sind die Substanzen aus dem Pflanzenreiche ähnlich in Gruppen vertheilt, wie in dem bekannten Werke von Berg, jedoch mit einigen Veränderungen. Das hinzugefügte Register muss daher der stete Führer seyn, wenn man die einzelnen Substanzen rasch auffinden will. Die pharmacognostische Abhandlung der einzelnen Gegenstände ist in gewöhnlicher Art abgefasst (Abstammung, kurze geschichtliche Bemerkungen, Charakteristik, vorwaltende Bestandtheile, Verwechselungen und Andeutungen über die medicinische Verwendung), und die Rede darin ist fliessend, klar und in jeder Beziehung befriedigend. In Rücksicht auf die Charakteristik habe ich noch besonders hervorzuheben, dass der Verf. die nur mit einem Mikroskope erkennbaren Verhältnisse auf diejenigen Stoffe beschränkt hat, welche für dieselben eine wichtige und entscheidende Bedeutung haben, weil der Apo-

theker in seinem praktischen Berufe wegen vielseitiger Geschäfte meist nicht die Zeit erübrigen könne, um *alle* Gegenstände mikroskopisch zu untersuchen, und weil die Pharmacognosieen, wenn man alles, was in dieser Beziehung bereits geleistet worden wäre und ferner noch geleistet werde (wofür dieser Bericht in der Radix Ipecacuanhae und Cortex radicis granati etc. neue Beispiele darbietet) in dieselben aufnehmen wolle, zu so voluminösen Bänden anschwellen würden, dass Jeder vor einer erfolgreichen Benutzung derselben zurückschrecken müsste, man also ohne Noth mehr schade als nütze. Ref. kann sich mit dem so motivirten Verfahren nur einverstanden erklären, denn wer z. B. Radix Iridis und Radix Liquiritiae nicht ohne Mikroskop erkennen und unterscheiden lernen kann, wird dieses auch gewiss nicht mit einem Mikroskop erreichen. Die Anatomie der Pflanzen und deren Theile gehört ferner ganz in den Bereich der wissenschaftlichen Botanik, und verkennt weder Henkel noch der Ref. ihre grosse Bedeutung für dieselbe, während die Pharmacognosie ja nur eine rein praktische Disciplin ist, welche aus der Botanik überhaupt nur das entlehnt, was ihre Zwecke erfordern. Aber sowohl Henkel wie der Ref. halten es für eben so wünschenswerth als nützlich und rühmlich, wenn sich Apotheker über ihren nothwendigen praktischen Standpunkt erheben und namentlich die von ihnen zu erübrigende Zeit zu den in der Praxis nicht absolut erforderlichen mikroskopischen Studien verwenden. — Druck und Papier dieses Werks lassen nichts zu wünschen übrig.

b. Das Werk von Flückiger tritt als ein in jeder Beziehung originelles Buch auf. Zunächst hat der Verf. eine starke Sichtung sowohl mit den rohen Arzneimitteln aus dem Pflanzenreich selbst als auch mit den von Pharmacognosten bisher zur Charakterisirung derselben verwandten und sonst zu Gebote stehenden Materialien vorgenommen, um dann das Uebriggebliebene zugleich mit den Ergebnissen seiner eignen zahlreichen Forschungen in einer der gegenwärtigen Zeit entsprechenden Art zu einem neuen Ganzen zu verarbeiten. Allerdings kann in allen practischen Disciplinen und somit auch in der Pharmacognosie eine solche, den Fortschritten in den ihr zu Grunde liegenden allgemeinen Naturwissenschaften und in ihrer eignen Sphäre gehörig Rechnung tragende, Reform von Zeit zu Zeit ein Bedürfniss werden, aber in ersterer Beziehung scheinen dem Ref. dabei doch zu viele Gegenstände mit durchs Sieb gegangen zu seyn, indem zunächst alle Stoffe aus dem Thierreiche ganz ausgeschlossen worden und von den Substanzen aus dem Pflanzenreiche nur 233 übrig geblieben sind, welche die noch allgemein und ausschliesslich als Heilmittel gebräuchlichen Theile von Pflanzen betreffen. Wegen einer solchen Beschränkung können die Ansichten verschieden seyn, aber man wird es doch wohl nicht in Abrede stellen können, dass von den weggebliebenen immer noch, wenn auch nicht mehr so allgemein und so häufig wie früher, eine grosse Anzahl sowohl von Aerzten als auch vom Publicum verlangt wird, und dass sich der practische Apotheker daher auch ein Buch wünschen muss, woraus er darüber in gleicher Art eine Belehrung schöpfen kann. Die Classificirung und die Bearbeitungsweise der aufgenommenen Gegenstände ist im Wesentlichen auf die innere Structur gegründet, und in Folge dieser sind dieselben in 3 Klassen getheilt, nämlich 1) in *Pflanzenstoffe ohne organische Structur* (gegliedert wiederum in Gummiarten, Gummiharze, Milchsäfte, Harze, Balsame, Extracte etc.), 2) *in Stoffe mit einem nur durch das Mikroskop erkennbaren Bau* (Lycopodium, Glandulae Lupuli, Kamala, Amylum Marantae), und 3) in *unmittelbar als Pflanzengewebe kenntliche Substanzen* (gruppirt wiederum in Stoffe von Cryptogamen, in Wurzeln und Wurzelstöcke, Stengel, Hölzer, Rinden, Blätter und Kräuter, Blüthen, Früchte und Samen, meist wieder nach gewissen vorwaltenden Bestandtheilen oder anderen Verhältnissen in kleinere und grössere Untergruppen getheilt. In Folge dieser Anordnung wird man sich nicht mehr wundern, wenn der Text des Buchs mit Gummiarten beginnt, wenn man in den kleineren Gruppen so ungleich wirkende Körper wie z. B. Rhizoma Graminis und Rhizoma Veratri zusammengeführt oder nur ein Medicament antrifft etc. Die Abhandlung der

einzelnen Substanzen schliesst alles Erforderliche ein: führt ausser den wichtigsten Synonymen in deutscher und lateinischer Sprache auch die englischen und französischen Benennungen auf, erörtert ausführlicher, wie gewöhnlich, natürliche Verhältnisse der Stammgewächse und die Geschichte der davon gebräuchlichen Theile, und legt bei deren Charakteristik den grössten Werth auf die innere Structur derselben, und zwar alle diese Theile nicht immer in gleicher Reihefolge, sondern meisterhaft in der Reihe und Verwebung, wie es dem Verf. je nach der Natur der Gegenstände am zweckmässigsten erschien. Der Styl ist fliessend, klar, didaktisch und so anziehend, dass nicht allein jeder Anfänger, sondern auch Gebildete sich mit Vergnügen und mit dem gewünschten Erfolge in das Buch hinein- und durcharbeitet, natürlich aber nur dann, wenn man dabei die angegebenen Merkmale in den sie betreffenden Droguen selbst gehörig aufsucht, so weit das Auge und ein Mikroskop reicht, und kein wahrer Freund der Pharmacognosie wird dasselbe unbefriedigt aus den Händen legen. — Dem Texte sind 3 Uebersichten vorangeschickt, wovon die *eine* den Inhalt des Werks in chronologischer Folge vorführt, die *zweite* die abgehandelten Droguen nach natürlichen Familien geordnet darstellt, und die *dritte* dieselben nach practischen Merkmalen repräsentirt, worauf sehr viele Mühe und Zeit verwandt worden ist. Das Buch endlich schliesst mit einem vollständigen Register, und die typographische Ausstattung ist demselben würdig und ganz vorzüglich.

2. Das Werk von Casselmann (Nr. 6) ist eine gewiss eben so verdienstliche als willkommene Arbeit, zunächst und insbesondere für die russischen Apotheker und Aerzte, theils durch die Belehrung, welche ihnen die allen Mitteln hinzugefügten wissenschaftlichen und recht gut verfassten Erörterungen gewähren, und theils wegen der diesen Erörterungen vorangeschickten Uebersetzung des Textes ins Deutsche. Die das Werk betreffende Pharmacopoe ist nämlich in russischer Sprache verfasst und war daher in den Ländern von Russland, wo dieselbe durch die deutsche oder französische Sprache mehr oder weniger verdrängt worden ist, nur schwierig, und in den Ländern, wo die russische Sprache gar nicht bekannt ist, ganz unbrauchbar. Durch diese Uebersetzung ist sie aber auch für alle anderen Länder zur Kenntnissnahme und Beurtheilung zugänglich geworden, wegen welcher ich jedoch hier nicht in Einzelheiten eingehen kann. Bemerken will ich nur noch, dass die Verfassung der russischen Pharmacopoe in der Muttersprache, welche nicht einmal im eignen Lande allenthalben, geschweige denn in anderen Ländern bekannt ist und erlernt wird, doch wohl eine seltsame Erscheinung war, die es aufs Neue nothwendig erscheinen lässt, dass Pharmacopoeen in allen Staaten ausschliesslich nur in der den Gebildeten aller Länder verständlichen lateinischen Sprache verfasst werden. — Die typographische Ausstattung des Buchs ist vorzüglich gut.

3. Das Werk von Wittstein (Nr. 14) bedarf eigentlich keiner Beurtheilung und Empfehlung mehr, indem die 3 ihm vorausgegangenen Auflagen den besten Beweis liefern, dass es bereits eine grosse Verbreitung gefunden hat, was nicht der Fall seyn würde, wenn man es nicht als einen werthvollen Leiter und Erklärer bei der Darstellung und Prüfung einer grossen Anzahl von chemischen und pharmaceutischen Präparaten befunden hätte, wie solches aber auch nicht anders vorausgesehen werden konnte, da der Verf. alle in dem Buche vorkommenden Vorschriften in seiner langjährigen Praxis selbst als die besten erprobt hat. Die jetzt vorliegende 4. Ausgabe wird ihrem Zwecke noch besser zu erfüllen im Stande seyn, indem darin die Anzahl der Präparate noch sehr vermehrt worden ist und überall die neueren Erfahrungen verwerthet worden sind. Das Werk endlich hat eine sehr lobenswerthe typographische Ausstattung erhalten.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

Nahrungsstoffe der Pflanzen. Bekanntlich gehört die Phosphorsäure in erster Reihe zu den Mineralkörpern, welche für die Vegetation ganz wesentlich sind, und von der man sicher annehmen zu können glaubt, dass sie dem Erdboden durch die darin vegetirenden Pflanzen in grösserer Menge entzogen werde, als sie durch den gewöhnlichen Dünger wieder hinein gelange, und dass man sie daher dem Boden auch noch in anderer Weise wieder ersetzen müsse, wenn er wirklich fruchtbar bleiben solle, wozu ja auch bereits viele Fabriken verschiedene aus Knochen und Phosphorit (Jahresb. für 1860 S. 97) hergestellte Präparate in grossen Quantitäten liefern. In Folge der Auffindung einer beträchtlichen Menge von Phosphorsäure in der Steinkohle glaubt jedoch Reinsch diese sogenannte Knochen-Düngung in der Art, wie ich weiter unten in der Pharmacognosie des Mineralreichs beim Artikel „Lithanthrax" specieller vorlegen werde, für eine ganz vergebliche erklären zu können.

Cultur von Arzneigewächsen. In einer besonderen Abhandlung sucht Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. VIII, 575) die Nothwendigkeit zu demonstriren, den Anbau von solchen Pflanzen, deren medicinisch gebräuchlichen Theile bekanntlich einem sehr unangenehmen Wechsel ihres Vorkommens, Preises und ihrer Güte im Handel unterworfen sind, in geeigneten Ländern und Localitäten ausserhalb ihrer natürlichen Heimath mit Ernst in Angriff zu nehmen und dann überall, wo sie mit Glück gelänge, möglichst auszudehnen. Als Gegenstände, deren Stammpflanzen vor allen anzubauen seyn würden, nennt Hanbury Radix Senegae, Radix Serpentariae, Radix Ipecacuanhae, Kino, Scammonium, China rubra, Radix Columbo, Cortex winteranus verus, Elemi, Tacamahaca, Lignum Rhodii, Sagapenum, Opopanax etc., über welche Substanzen der vorhin erwähnte Wechsel hier wohl als genügend bekannt vorausgesetzt werden kann.

Für China rubra und andere Chinarinden ist, wie weiter unten im Artikel „Cinchona" vorkommen wird, bereits Vieles aufge-

boten und auch schon erreicht, und wegen der Radix Jalapae hat Hanbury noch einen besonderen Artikel verfasst, über welchen ich im Artikel „Convolvulus Purga“ speciell berichten werde.

Dass die Cultur solcher Gewächse nicht allein wünschenswerth ist, sondern auch sehr lohnend werden könne, belegt Hanbury z. B. mit dem Anbau der Senna angustifolia Royleana (Jahresb. für 1866, S. 146).

Wie viele Arzneigewächse in Europa bereits schon lange angebaut werden, ist bekannt, und ist es offenbar sehr wünschenswerth, dass eine solche Cultur im In- und Auslande, wo alles dafür günstig steht, möglichst auch auf noch andere Gewächse ausgedehnt werde. So etwas muss nur erst einmal allgemein ernstlich angeregt werden, wie nun Hanbury damit begonnen hat.

Trocknen vegetabilischer und thierischer Substanzen. Für diese Operation hat Reischauer (Chemical News XIII) ein Verfahren empfohlen, welches in der Ausführung mit dem bekannten Entwässern über Schwefelsäure unter einer Glasglocke verglichen werden kann, nur dass man hier Chlorcalcium zur Aufnahme des Wassers anwendet und dem Dampf von Schwefeläther die doppelte Rolle dabei spielen lässt, dass er einerseits unaufhörlich das abdunstende Wasser aufnimmt und dem Chlorcalcium zuführt, und anderseits den bekanntlich verändernden Einfluss der Luft beseitigt. Man füllt daher ein geeignetes flaches Gefäss zur Hälfte mit kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium, übergiesst sie darin mit einer zweckmässigen Menge von Aether, bringt darüber die zu entwässernden Substanzen, setzt das Gefäss auf eine Glasplatte, stellt darüber eine Glasglocke, deren unterer Rand auf die Glasplatte so aufgeschliffen ist, dass sie luftdicht darauf schliesst, und überlässt die Vorrichtung sich selbst. Das Trocknen erfolgt dann in der angeführten Art sehr rasch, und die getrockneten Substanzen haben meist ein anderes Ansehen, wie nach dem gewöhnlichem Trocknen. Durch Alkohol gefälltes Gummi z. B. hinterbleibt als eine weisse amorphe Masse, während es bekanntlich unter andern Umständen ausgetrocknet durchsichtig und glasartig wird. Ein auf diese Weise getrockneter Kleister zeigt unter einem Mikroskope deutlich, wie sich die Stärkekörner im Zustande der Auflösung befinden. Organe von Pflanzen trocknen sehr rasch und mit Beibehaltung ihrer natürlichen Farbe, aber aus dem Apparat genommen ziehen sie bald wieder Feuchtigkeit an und verlieren dabei sehr rasch ihre Farbe.

Während Pflanzenstoffe nach diesem Trocknen immer spröde und zerreiblich sind, bewahren Thierstoffe gewöhnlich eine gewisse Zähigkeit und Elasticität.

Anstatt des Chlorcalciums kann man auch entwässerten Kupfervitriol, gebrannten Kalk und ähnliche hygroskopische Stoffe anwenden.

Hiernach wird man leicht einsehen, dass das Trocknen grösserer Massen von vegetabilischen Substanzen auf diese Weise nicht

ausführbar ist, dass man aber bei kleineren Mengen häufig einen sehr zweckmässigen Gebrauch davon wird machen können.

Mikroskopische Untersuchungen. Die bereits im vorigen Jahresberichte angezeigten Vorlesungen über die mikroskopische Untersuchungsmethode sind von Vogl noch weiter fortgesetzt und in der „Zeitschrift des allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins V, 16—21; 34—39 und 60—65" wörtlich abgedruckt. Sie stützen sich auf die Abhandlungen und Werke von Nägeli, Sachs, Wigand etc. und betreffen für diesen Schluss die *Zellwand, Pektinstoffe,* das *Bassòrin* und *Gummi,* die *Gerbstoffe, Alkaloide* und *Kieselerde.* Sie gewähren über diese Körper in Rücksicht auf ihre Bedeutung, Entstehung, Verwandlung etc. eine klare Uebersicht der darüber bisher erzielten Resultate und daher eine interessante Lectüre, gehören aber so ganz in den Bereich der Pflanzen-Physiologie, dass ich mich hier um so mehr mit ihrer Nachweisung begnügen muss, als sie keinen kürzeren Auszug gestatten.

Chemische Constitution der Pflanze. Ueber diesen Gegenstand im Allgemeinen sind von Strohecker (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVII, 289) sehr interessante Betrachtungen aufgestellt und mitgetheilt worden, die aber so ganz der Chemie und Pflanzenphysiologie angehören, dass ich sie hier nur nachweise.

2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

Holz. Die interessanten Resultate, welche Erdmann bei seiner Untersuchung der Birnconcretionen (Jahresb für 1866, S. 18) erhielt, haben ihn veranlasst, eine derartige Erforschung mit Holz in der Vermuthung vorzunehmen, dass dasselbe eine analoge chemische Beschaffenheit herausstellen würde, wie jene Concretionen, und hat er sich auch nicht darin geirrt. Es hat sich nämlich durch seine Versuche ergeben, dass das Holz, welches er nunmehro

Glycolignose nennt und welches er nach der Formel $C^{60}H^{92}O^{42}$ zusammengesetzt fand, eine eigenthümliche glucoidische Combination von 3 verschiedenen Atomcomplexen ist: einem zuckerbildenden Complex, einem Brenzcatechusäure bildenden Complex und vom wahren Zellstoff.

Zu den Versuchen wählte er das wegen seiner Weichheit ihm zweckmässig erscheinende Holz von Pinus Abies (wahrscheinlich führen dieselben Versuche mit anderen härteren Holzarten zu einem gleichen oder doch ganz ähnlichen Resultate). Dasselbe wurde fein geraspelt und darauf der Reihe nach bis zur Erschöpfung mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, worauf es nach dem Trocknen bei $+100^{\circ}$ bei der Analyse die oben erwähnte empirische Formel $C^{60}H^{92}O^{42}$ für die sogenannte Glycolignose ergab.

Diese Glycolignose ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und Kupferoxyd-Ammoniak zieht daraus nur Spuren von

Zellstoff aus. Kocht man dieselbe mit Salzsäure, so spaltet sich der zuckerbildende Complex davon ab, um mit Wasser in Zucker verwandelt aufzutreten, wie solches aus der folgenden Gleichung ersehen wird:

$$\left.\frac{C^{60}H^{92}O^{42}}{4HO}\right\} = \left\{\frac{4C^{6}H^{12}O^{6}}{C^{36}H^{52}O^{22}}\right.$$

während die beiden anderen Complexe noch mit einander verbunden ungelöst zurückbleiben, und welche Erdmann in dieser ihrer Verbindung nun

Lignose $= C^{36}H^{52}O^{22}$ nennt, eine Combination, welche also völlig der Drupose in den Birnconcretionen entspricht. Wurde dann diese Lignose besonders vorsichtig mit Salpetersäure behandelt, so spaltete sie sich nach

$$C^{36}H^{52}O^{22} = \left\{\frac{C^{12}H^{12}O^{2}}{2C^{12}H^{20}O^{10}}\right.$$

in den Complex $= C^{12}H^{12}O^{2}$, der durch die Salpetersäure weiter oxydirt wurde, und in 2 Atome wahren

Zellstoff $= C^{12}H^{20}O^{10}$, wodurch sich mithin alles eben so gestaltete wie bei den Birnconcretionen, nur dass hier nicht 1 sondern 2 Atome Zellstoff auftreten.

Jetzt trat nun die Aufgabe heran, zu erforschen, was ist der von dem Zellstoff abgespaltete Complex $C^{12}H^{12}O^{2}$? Aus den Oxydationsproducten mit Salpetersäure war darüber keine Auskunft zu erhalten, und als Erdmann sowohl die Glycolignose als auch die Lignose und den schliesslich abgeschieden erhaltenen Zellstoff in geeigneter Weise mit Kalihydrat zusammenschmolz, bekam er unter den Verwandlungsproducten von den beiden ersteren bestimmt und constant Brenzcatechusäure $= C^{12}H^{12}O^{4}$, dagegen nicht mehr von dem reinen Zellstoff. Bei der Glycolignose fanden sich unter den Producten auch Essigsäure und Bernsteinsäure, wovon die Essigsäure sowohl aus Zucker als auch aus dem Zellstoff, die Bernsteinsäure aber wohl nur aus dem Zucker resultiren kann, indem bereits schon Hlasiwetz aus Zucker durch Schmelzen mit Kalihydrat die Bernsteinsäure hervorgebracht hat.

In Folge dieser Resultate betrachtet Erdmann nun die Brenzcatechusäure $= C^{12}H^{12}O^{4}$ als bei der Bildung und Spaltung der Lignose in der Weise fungirend, dass sie bei der Vereinigung mit dem Zellstoff 2 Atome Sauerstoff verliert, um als $C^{12}H^{12}O^{2}$ einzutreten, und bei der Abspaltung von dem Zellstoff dieselben wieder aufnimmt, was bei der Behandlung mit der Salpetersäure wegen einer weiter gehenden Oxydation nicht zu verfolgen war. Ist dann auf diese Weise durch Vereinigung von 2 Atomen Zellstoff mit dem Körper $C^{12}H^{12}O^{2}$ die Lignose $= C^{36}H^{52}O^{22}$ entstanden, so vereinigt sich dieselbe mit 4 Atomen Zucker ($1 = C^{6}H^{12}O^{6}$) unter Abgabe von 4 Atomen Wasser, um so in dem lebenden Gewächs die Glycolignose (das Holz) zu erzeugen, wie solches Erdmann mit der folgenden Gleichung vorstellt

$$\left.\frac{C^{12}H^{12}O^{4}}{2C^{12}H^{20}O^{10}}\right\} = \left\{\frac{2O}{C^{36}H^{52}O^{22}}\right. + 4C^{6}H^{12}O^{6} = \left\{\frac{4HO}{C^{60}H^{92}O^{42}}\right.$$

und die in umgekehrter Art erfolgende Theilung und Verwandlung der Complexe liegt nach dieser Gleichung gleichfalls klar vor Augen. Mit diesen Erfolgen wendet sich Erdmann nun wieder zu der

Glycodrupose, bei welcher, wie im vorigen Jahresberichte angeführt wurde, der Complex, welcher mit dem Zellstoff die Drupose darin bildet, noch unberücksichtigt geblieben war. Da es ihm wahrscheinlich erschien, dass er auch hier die Brenzcatechusäure —2O betreffe, schmolz er die Glycodrupose mit Kalihydrat zusammen und er bekam auch daraus Brenzcatechusäure und weiter gehende Producte davon. Damit vervollständigt er nun seine Theorie über die natürliche Entstehung der Glycodrupose, wie sie die folgende Gleichung klar vorlegt:

$$\left.\begin{matrix}\frac{C^{12}H^{12}O^{4}}{C^{12}H^{20}O^{10}}\\ 4HO\end{matrix}\right\} = \left\{\frac{2O}{C^{24}H^{40}O^{16}}\right. + 4C^{6}H^{12}O^{6} = \left\{\frac{8HO}{C^{48}H^{72}O^{32}}\right.$$

in Folge welcher 1 Atom Zellstoff mit 4 Atomen Wasser und 1 Atom Brenzcatechusäure unter Austritt von 2 Atomen Sauerstoff die Drupose und diese wiederum mit 4 Atomen Zucker unter Austritt von 8 Atomen Wasser die Glycodrupose hervorbringt, woraus dann die in umgekehrter Art erfolgende künstliche Spaltung derselben eben so klar vorliegt.

Der wesentlichste Unterschied zwischen Glycodrupose und Glycolignose besteht somit nur darin, dass in die erstere 1 und in die letztere 2 Atome Zellstoff eingetreten sind.

Auf diese Thatsachen gründet Erdmann nun eine Beurtheilung der Resultate, zu welchen Flückiger bei der Untersuchung der so eigenthümlichen Bastfasern in Chinarinden gekommen ist, und werde ich über dieselbe weiter unten bei den anatomischen Verhältnissen der Chinarinden im Artikel „Cinchona" referiren.

Erdmann glaubt ferner, dass durch die genauere chemische Kenntniss der Glycodrupose und Glycolignose ein aufklärender Beleg für das Resultat gewonnen sey, zu welchem Meissner und Shepard (Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866. bei Hahn) bei ihren eben so zahlreichen und vielseitigen als gründlichen Versuchen gekommen sind, welche nämlich mit der Annahme schliessen, dass die

Hippursäure im Harn der Grasfresser ihren Ursprung wohl nur aus der in den Gewächsen vorhandenen sogenannten

Cuticularsubstanz nehmen könne. In dieser 13 Bogen starken, in Göttingen gekrönten Preisschrift haben M. u. S. auch nachgewiesen, dass *Bernsteinsäure* beim Durchgang durch den Organismus nicht in Hippursäure übergeht, welchen Uebergang aber Kühne gefunden haben wollte, dass dagegen *Chinasäure* (Jahresb. für 1866 S. 12) und *Benzoesäure* beim Durchgang durch den Organismus in Hippursäure verwandelt werden, wie solches von der letzten Säure

schon seit 1841 aus Ure's Versuchen bekannt war. **Aus allen übrigen** pharmacologischen Versuchen, deren specielle Mittheilung nicht hierher gehört, folgt dann mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Cuticularsubstanz der Gewächse das constante und gewöhnliche Material seyn müsse, woraus die Pflanzenfresser die Hippursäure hervorbringen.

Erdmann hält sich nun schon von dieser gewöhnlichen und constanten Erzeugung der Hippursäure überzeugt. Er betrachtet die Cuticularsubstanz als einen Körper, der, gleichwie die Glycolignose, sowohl Zellstoff als auch den Complex $C^{12}H^{12}O^{2}$ von der Brenzcatechusäure enthalte, und er nimmt dann an, dass es gerade dieser Complex ($C^{12}H^{12}O^{2}$) sey, welcher sich in dem Organismus aus der Cuticularsubstanz abspalte, dann zunächst in Benzoesäure und darauf in Hippursäure verwandele, zumal er bei der Behandlung von Heu und Stroh, nachdem er dieselben mit Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether der Reihe nach völlig erschöpft hatte, mit schmelzendem Kalihydrat, ähnlich wie bei der Lignose, Brenzcatechusäure und Producte von derselben bekam.

Stärke. Ueber diesen so weit verbreiteten und in so zahlreichen Formen im Pflanzenreich vorkommenden und jetzt auch im Thierreiche (vrgl. weiter unten „Gallus domesticus") nachgewiesenen Körper hat Flückiger (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 302) eine das specif. Gewicht desselben betreffende interessante Eigenschaft aufgefunden. Bei der Prüfung eines Mehls auf unorganische Beimischungen hatte er nämlich schon vor einigen Jahren gefunden, dass, wenn man ein solches Mehl mit Chloroform schüttelt und dann ruhig stellt, die unorganischen Beimischungen als specifisch schwerer rasch darin zu Boden sinken, während sich die eigentlichen Mehlbestandtheile, namentlich also auch die Stärke als Hauptgewichtstheil, sich darin erheben und oben darauf ansammeln, so dass man dadurch die unorganischen Beimischungen abgesondert bekommt und dann auf ihre Natur prüfen kann.

Als er nun in einer Abhandlung von Dietrich (am angef. O. S. 51) über die gasometrische Analyse eine neue sehr genaue Bestimmung des specifischen Gewichts der Stärke zu 1,53 las, fiel ihm seine frühere Prüfung des Mehls als damit im Widerspruch stehend wieder ein, weil die Stärke, wenn sie jenes specif. Gewicht wirklich besitze, in dem Chloroform hätte zu Boden fallen müssen, indem dasselbe nach seinen eignen Versuchen nur 1,507 specif. Gewicht bei +17° hat und von Anderen bekanntlich noch etwas niedriger gefunden worden ist. Auch beim Nachschlagen chemischer Werke fand er das specif. Gewicht der Stärke ohne Angabe des Ursprungs und ihrer Beschaffenheit am niedrigsten nach Payen zu 1,505 und dann hinauf nach Kopp bis zu selbst 1,56 angegeben, jedenfalls also höher, wie das von Chloroform. Da nun ein neuer Versuch lehrte, dass Stärke auf Chloroform schwimmt, so suchte er diesen offenbaren Widerspruch durch Versuche aufzuklären, und dabei hat es sich nun herausgestellt, dass alle bisherigen

Bestimmungen des specif. Gewichts der Stärke wohl ihre Richtigkeit haben können, dass aber dabei alles darauf ankommt, bis zu welchem Grade die Stärke für die Bestimmung des specif. Gewichts getrocknet worden war. Jede Stärke schliesst Wasser ein und, wie es scheint, im lufttrocknen Zustande je nach dem Ursprung ungleich viel (Jahresb. für 1861 S. 165), so dass es selbst scheinen will, wie wenn man schon aus der Quantität desselben die Abkunft der Stärke bestimmen könnte. Wird nun dieser Wassergehalt aus der Stärke durch Wärme ausgetrieben, so ziehen sich, wie Flückiger gefunden hat, die Stärkekörnchen zusammen, sie werden dichter und specifisch schwerer, und zwar allmälig um so viel, dass sie dann in Chloroform wohl untersinken können, während sie im wasserhaltigen Zustande immer darauf schwimmen. Daher fand Flückiger das specif. Gewicht der

	lufttrocken	bei +100° getrocknet
Maranta-Stärke	=1,5045	1,5648
Kartoffel-Stärke	=1,5029	1,6330

Aus allem diesem folgt also ganz klar, dass von einem für alle Stärkearten geltenden specif. Gewicht gar nicht die Rede seyn kann, sondern dass jede Stärkeart ihr eignes specifisches Gewicht besitzen wird, wie wenig es auch differiren sollte, und zwar je nach der Grösse und Form der Körnchen und je nach ihrem ungleichen Wassergehalt im lufttrocknen Zustande, dass ferner das specifische Gewicht einer jeden Stärkeart in dem Grade zunehmen wird, wie man das Wasser bei ungleichen Temperaturen daraus entfernt, aber auch wieder abnehmen wird in dem Maasse, wie die Stärkekörner das verlorene Wasser allmälig wieder aufnehmen und sich dadurch ausdehnen, und dass es endlich auch lufttrockne Stärkekörnchen geben dürfte, welche selbst lufttrocken in Chloroform untersinken, wie solches Flückiger bei den sehr kleinen Stärkekörnchen aus dem Wurzelstock von Nephrodium Felix mas bemerkt zu haben glaubt, ein Fall, der aber wohl nur selten beobachtet werden dürfte.

Das Zusammenziehen der Stärkekörnchen durch Wasserverlust und das Wiederausdehnen derselben durch Wasseraufnahme hat auch Nägeli in der im Jahresberichte für 1864 S. 6 nachgewiesenen Abhandlung angegeben, aber die Quantität des Wassergehalts im lufttrocknen Zustande und die ungleiche Wiederaufnahme desselben nach dem Austreiben durch Wärme in der Luft, oder in Wasser ist genauer von Pohl und Nossian (Jahresb. für 1861 S. 165) erforscht worden.

Melilotsäure. Seinem Versprechen, diese Säure ausführlicher chemisch zu studiren und ihre Bildung aus Cumarin genauer zu erörtern (Jahresb. für 1865, S. 6), ist Zwenger (Annal. der Chem. u. Pharmac. Suppl. V, 100—124) jetzt nachgekommen.

Zur Darstellung dieser Säure wurde im Allgemeinen das schon im Jahresberichte für 1863, S. 7 mitgetheilte Verfahren befolgt, aber um eine völlig reine Melilotsäure zu erzielen, wurde es nöthig befunden, nicht allein aus dem durch Bleiessig erhaltenen

Niederschlage, nach dem Auswaschen mit Wasser und Befreien von Cumarin, durch wiederholtes Auskochen, Filtriren und Erkaltenlassen ein reines und krystallinisches Bleisalz herzustellen, sondern auch dieses noch einmal durch Schwefelwasserstoff in Wasser zu zersetzen, die entstandene Lösung der dadurch frei gewordenen Melilotsäure abzufiltriren, mit Bleizucker zu fällen, den Niederschlag abzufiltriren, auszuwaschen zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether, ihn wieder in Wasser durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Filtrat zum Krystallisiren zu verdunsten, wobei endlich bis auf den letzten Tropfen schöne Krystalle von der Säure erhalten wurden, welche bei der Analyse nach der Formel $\dot{H} + C^{18}H^{18}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden wurden.

Diese Säure bedarf zur Lösung 20 Theile Wasser von $+18°$ und bei $+40°$ nur 0,918 Theile (also noch weniger wie ihre gleiche Menge), in Folge dessen ihre Löslichkeit in Wasser mit der zunehmenden Temperatur ausserordentlich wächst. In Alkohol und Aether ist sie noch leichter löslich. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Wasser schiesst sie beim Erkalten in zolllangen, farblosen, durchsichtigen, spiessigen Krystallen an, welche bei $+82°$ schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Ihre Lösungen reagiren stark sauer. Die Säure schmeckt sauer und adstringirend, riecht honigartig aromatisch und beim Erwärmen nach Steinklee, zersetzt kohlensaure Salze und löst in der Wärme sowohl Eisen als auch Zink rasch und mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Die mit Alkalien in geringem Ueberschuss versetzte Lösung der Säure zeigt bei auffallendem Lichte einen schwachen und um so schwächeren grünlichen Schiller, je reiner dieselbe. Die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte Lösung färbt sich auch bei Abschluss der Luft langsam indigoblau und geht diese Färbung nur sehr langsam in Gelblich oder Röthlich über, welche letztere Farbe beim Erwärmen der Mischung sogleich eintritt. Setzt man eine kalte Lösung der Melilotsäure in Wasser vorsichtig zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid, so erzeugt sie darin eine bläuliche Färbung, welche unter Abscheidung eines gelblichen oder bräunlichen Niederschlags langsam wieder verschwindet. Eisenchlorür wird dadurch weder gefärbt noch gefällt. Beim vorsichtigen Zusammenschmelzen mit Kalihydrat verwandelt sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Salicylsäure $= \dot{H} + C^{14}H^{10}O^{5}$ und in Essigsäure nach der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{array}{r} \dot{H} + C^{18}H^{18}O^{5} \\ \hline 4\dot{H}O \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 8H \\ \dot{H} + C^{14}H^{10}O^{5} \\ \dot{H} + C^{4}H^{6}O^{3} \end{array}\right.$$

Beim Erhitzen in einer Retorte zerfällt die krystallisirte Melilotsäure in Wasser, was meist zuerst übergeht, und in einen öligen Körper, der dann nachdestillirt und selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Dabei wird nur sehr wenig von der Säure zerstört, in Folge dessen nur wenig Kohle zurückbleibt und der ölige Körper

anfangs farblos, aber zuletzt röthlich oder violett übergeht. Der ölartige Körper reagirt neutral und ist noch wasserhaltig; wird er aber durch Rectificiren mit Chlorcalcium entwässert, so erstarrt er fast ganz zu einer Krystallmasse, welche nach der Formel $C^{18}H^{16}O^{4}$ zusammengesetzt ist und welche beim Erwärmen mit Wasser langsam eine Lösung gibt, woraus beim Erkalten die regenerirte Säure $= \dot{H} + C^{18}H^{18}O^{5}$ wieder auskrystallisirt. Bei der Destillation hat sie mithin nicht bloss das eine Atom Krystallwasser verloren, sondern auch noch 1 Atom dazu aus ihrem Complex erzeugt, welche $2\dot{H}$ der Körper $C^{18}H^{16}O^{4}$ wieder aufnehmen und damit die ursprüngliche Säure wieder bilden kann. Zwenger betrachtet diesen Körper als das *Anhydrid* der Melilotsäure, inzwischen verhält sich die Melilotsäure in dieser Beziehung doch wohl nur völlig analog der Milchsäure $= \dot{H} + C^{6}H^{10}O^{5}$, welche bekanntlich (Jahresb. für 1845, S. 148) bei $+250°$ in $2\dot{H}$ und in das schön krystallisirende neutrale Lactid $= C^{6}H^{8}O^{4}$ zerfällt, welches ebenfalls mit $2\dot{H}$ die ursprüngliche Milchsäure regeneriren kann; denn dass die Melilotsäure keine 2 durch Basen abscheidbare Wasseratome enthält, folgt schon daraus, dass Zwenger keine sogenannten basischen Salze damit hervorzubringen vermochte. Den Körper $C^{18}H^{16}O^{4}$ können wir daher

Melilotid nennen. Es krystallisirt in grossen, farblosen, harten, glänzenden und dem Anschein nach rhombischen Tafeln, welche bei $+25°$ zu einem farblosen und das Licht stark brechenden Oel schmelzen, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und siedet bei $+272°$. Es riecht dem Cumarin ähnlich und entwickelt in höherer Temperatur einen höchst angenehmen, an Zimmetöl und Nitrobenzol lebhaft erinnernden Geruch. Mit Alkohol und Aether bildet es neutral reagirende Lösungen. Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, aber wohl beim Erwärmen langsam, indem es damit, wie schon angeführt, die ursprüngliche Melilotsäure wieder erzeugt, was auch, wiewohl sehr langsam, an feuchter Luft beim Aufbewahren geschieht. Die

Melilotsauren Salze sind sämmtlich nach der allgemeinen Formel $\dot{M}e + C^{18}H^{18}O^{5}$ zusammengesetzt und enthalten zum Theil auch Krystallwasser. Das

Melilotsaure Kali $= \dot{K} + C^{18}H^{18}O^{5}$ entsteht, wenn man die Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, filtrirt und krystallisiren lässt. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus dem ersteren strahlig-blättrig, reagirt alkalisch und schmilzt bei $+125°$ unter Verlust von Krystallwasser, dessen Menge nicht bestimmt wurde. Aus der Lösung in Alkohol scheidet sich das Salz ölförmig ab, und Salzsäure scheidet aus diesem ölförmigen Liquidum die Melilotsäure krystallinisch ab.

Melilotsaure Ammoniak $= \dot{N}H^{4} + C^{18}H^{18}O^{5}$ krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht

lösen, die Lösung reagirt sauer. Es wird leicht erhalten, wenn man die Melilotsäure mit Ammoniakliquor sättigt und verdunstet.

Melilotsaure Baryt $=\dot{Ba}+C^{18}H^{18}O^{5}+3\dot{H}$ erzeugt sich, wenn man die Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt, filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet. Das Salz bildet feine perlmutterartig-glasglänzende Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, die Lösung reagirt alkalisch. Es gibt bei $+100^{\circ}$ das Krystallwasser und später auch Melilotid ab. Der

Melilotsaure Kalk $=\dot{Ca}+C^{18}H^{18}O^{5}$ scheidet sich langsam in weissen kugeligen Aggregaten von fein faseriger strahliger Structur ab, wenn man eine Lösung von melilotsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium versetzt. Es ist wasserfrei, kaum in kaltem Wasser und Alkohol löslich, selbst auch in der Wärme. Dagegen löst es sich beim Erwärmen leicht in Essigsäure auf und schiesst daraus unverändert wieder an. Die

Melilotsaure Talkerde $=\dot{Mg}+C^{18}H^{18}O^{5}+4\dot{H}$ bildet sich, wenn man eine Lösung der Melilotsäure mit Magnesia carbonica heiss sättigt, verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, filtrirt und krystallisiren lässt. Sie schiesst in perlmutterglänzenden, schuppigen, fettig anzufühlenden und leicht verwitternden Krystallen an, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen, alkalisch reagiren, und bei $+100^{\circ}$ die Krystallwasseratome verlieren. Das

Melilotsaure Zinkoxyd $=\dot{Zn}+C^{18}H^{18}O^{5}+\dot{H}$ entsteht, wenn man die Lösung der Melilotsäure in Wasser heiss mit Zinkoxyd sättigt, filtrirt und krystallisiren lässt. Es bildet rosettenförmige Gruppirungen, dem Anschein nach von quadratischen, theils durchsichtigen und glänzenden, theils porcellanartig weissen Tafeln. Das Salz reagirt sauer, ist in kaltem Wasser nur wenig und in heissem Wasser auch nur schwer löslich. Es schmilzt schon unter 100°, verliert dabei das Wasseratom, und scheidet sich daher beim Verdunsten in dieser Temperatur wasserfrei und ölförmig aus, worauf die Oeltropfen aber beim Erkalten krystallinisch erstarren.

Melilotsaure Kupferoxyd $=\dot{Cu}+C^{18}H^{18}O^{5}+\dot{H}$ tritt, wenn man eine mit kohlensaurem Natron fast neutralisirte Lösung der Melilotsäure kalt mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, als ein spangrüner krystallinischer Niederschlag auf, jedoch langsam, wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind. Es bildet spangrüne, dem fasrigen Malachit ähnlich aussehende, radial-fasrige Aggregate, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol dagegen mit grüner Farbe löslich. Die Lösung reagirt sauer.

Melilotsaure Bleioxyd $=\dot{Pb}+C^{18}H^{18}O^{5}$ ist ein weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, der in einer Lösung der Melilotsäure in Wasser durch Bleiessig entsteht und der in überschüssigem Bleiessig löslich ist. Bleizucker erzeugt denselben Niederschlag erst bei längerem Stehen. Es ist in Aether, kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, wenig löslich in heissem Wasser und

schiesst daraus in farblosen, flachprismatischen Krystallen an. Das Salz reagirt sauer, enthält kein Krystallwasser, und gibt auch leicht mit Essigsäure eine Lösung, woraus es unverändert wieder anschiesst.

Melilotsaure Silberoxyd $=\dot{A}g+C^{18}H^{18}O^{5}$ scheidet sich als ein weisser, käsiger und voluminöser Niederschlag ab, wenn man die Lösung von melilotsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Von Wasser und Alkohol wird es nur wenig, in der Wärme etwas mehr aufgelöst, und beim Erkalten schiesst es daraus in feinen seideglänzenden Nadeln an. Es ist so empfindlich gegen Licht, dass seine Darstellung und Behandlung im Dunkeln vorgenommen werden muss, weshalb es gewöhnlich durch etwas reducirtes Silber grau erscheint.

Die Lösung der Melilotsäure in Wasser wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul- und Oxyd weiss gefällt, bei verdünnten Lösungen aber erst langsam. Die Niederschläge sind melilotsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Melilotsaures Aethyloxyd $=C^{4}H^{10}O+C^{18}H^{18}O^{5}$ erzeugt sich am schnellsten leicht und vollständig, wenn man eine Lösung der Melilotsäure in Alkohol mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und eine Zeitlang kocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet Wasser dann den Säureäther ab. Nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Verdunsten bis zur Syrupdicke krystallisirt der reine Säureäther in strahligen Blättern aus. Es löst sich in Aether und schiesst daraus bei freiwilliger Verdunstung in grossen farblosen klinorhombischen Prismen an. Er besitzt einen schwachen feinen zimmetartigen Geruch, entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech einen stechenden und reizenden Dampf und reagirt neutral. Er schmilzt bei +34° und erstarrt dann krystallinisch, siedet und sublimirt unzersetzt bei +273°, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, ist aber unlöslich in Wasser. Heisses Wasser löst ihn wenig und scheidet ihn beim Erkalten in öligen Tropfen aus. Alkalien bilden damit sehr rasch melilotsaure Salze und Weingeist.

Zwenger hat ferner aus der Melilotsäure mit Brom eine *Bibrommelilotsäure* $=\dot{H}+C^{18}H^{14}Br^{2}O^{5}$, mit Salpetersäure eine *Binitromelilotsäure* $=\dot{H}+C^{14}H^{14}(NO^{4})^{2}O^{5}$ und mit Ammoniak ein Melilotsäureamid $=C^{18}H^{18}O^{4}+NH^{2}$ dargestellt, wegen welcher Körper ich hier auf die Abhandlung verweise. Und endlich so hat Zwenger die Melilotsäure aus dem

Cumarin $=C^{18}H^{12}O^{4}$ hervorgebracht. Das Cumarin (Jahresb. für 1863 S. 7) ist nämlich so zusammengesetzt, dass wenn es sich die Bestandtheile von 2 Atom Wasser assimilirt, als Cumarsäure (Jahresb. für 1846 S. 27) $=\dot{H}+C^{18}H^{14}O^{5}$ auftritt, und dass diese wiederum nach Incorporirung von 2 Aequival. Wasserstoff die Melilotsäure repräsentirt. Diese beiden Metamorphosen erfolgen, wie Zwenger gezeigt hat, gleichzeitig oder unmittelbar auf einander,

wenn man das Cumarin in Wasser mit Hülfe von etwas Alkohol auflöst und in diese Lösung bei +40 bis 60° eine Legirung von 1 Theil Natrium und 100 Theilen Quecksilber in nicht zu grosser Menge einlegt. Nach

$$\left.\begin{array}{r} \underline{C^{18}H^{12}O^{4}} \\ Na^{2}Hg^{x} \\ 2HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \underline{\dot{Na}+C^{18}H^{14}O^{5}} \\ 4H \\ xHg \text{ und } \dot{Na}. \end{array}\right\} = \dot{Na}+C^{18}H^{18}O^{5}$$

erzeugte sich, wie Zwenger sich durch specielle Versuche überzeugte, zuerst cumarsaures und darauf melilotsaures Natron unter Abscheidung von 1 $\dot{Na}$ und dem Quecksilber.

Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 65) hat das Cumarin in dem sogenannten Riesenklee, dem

Melilotus vulgaris in so grosser Menge gefunden, dass es daraus eben so billig als einfach gewonnen werden kann, wenn man das frische von starken Stengeln befreite Kraut unter Zusatz von etwas Wasser zerstampft, den Brei nun auspresst, den prächtig grünen Saft aufkocht, das sich dabei ausscheidende Eiweiss abfiltrirt, den nun braunen Saft bei +60 zum Extract verdunstet und dasselbe mit Aether schüttelnd auszieht, welcher dann beim Abdestilliren und Abdunsten das Cumarin in gelblichen Krystallnadeln zurücklässt. Will man dasselbe in grösseren Massen z. B. für die Fabrikation darstellen, und steht die wildwachsende Pflanze nicht hinreichend zu Gebote, so kann, wie Reinsch auch ermittelt hat, dieselbe leicht angebaut werden.

Reinsch hat nicht angegeben, wie er sich davon überzeugt hat, dass der erhaltene Körper nur Cumarin ist, was also noch genauer nachgewiesen werden muss, indem er ja auch wie in

Melilotus officinalis melilotsaures Cumarin oder freie Melilotsäure oder ein Gemisch von beiden seyn könnte (Jahresb. für 1863 S. 63).

Der Extract-Rückstand von Melilotus vulgaris, aus welchem Aether des Cumarin ausgezogen hatte, enthielt Gummi, Zucker, Pflanzenleim und sehr viel

Chenopodin, was daraus erhalten werden kann, wenn man ihn mit heissem Alkohol extrahirt und den Auszug eben so behandelt, wie weiter unten beim „Chenopodium album & hybridum" angegeben worden ist. Dieses Chenopodin hat er auch (am angef. Orte, S. 66) unter den Verwesungsproducten der Hefe gefunden.

Reinsch kündigt endlich in der ersteren Abhandlung eine Arbeit an, in welcher er nachweisen will, dass in allen Gräsern ein stickstoffhaltige Körper vorkomme, der durch Gährung in Chenopodin übergehe, und da im Anthoxanthum odoratum und anderen Wiesengräsern ein Gehalt an Cumarin gefunden sey, so knüpft er daran die Vermuthung, dass die

Hippursäure im Magen der Pflanzenfresser aus der Umsetzung der Bestandtheile von Cumarin und Chenopodin hervorgehe. Nach dem, was ich im Jahresberichte für 1866 S. 12 etc. über die Genesis der Hippursäure und im Vorhergehenden bei der Glycodru-

pose angeführt habe, erscheint diese neue Erklärung etwas gewagt zu seyn.

Gerbsäuren. Bekanntlich werden die verschiedenen Gerbsäuren den Glucosiden zugezählt, weil sie bei ihrer Zersetzung mit verdünnten Mineralsäuren ausser einem neuen Körper auch Zucker liefern. Gestützt auf die darüber vorliegenden Beobachtungen, denen insbesondere auch die in dem vorliegenden Jahresberichte über die Gerbsäuren in Punica granatum, Nephrodium Filix mas, Krameria triandra und Chinarinden mitgetheilten angehören, und auf anderweitige vorliegende Thatsachen sucht nun Hlasiwetz (Annal. der Chem. u. Pharm. CXLIII, 292 u. 295—304 in einer interessanten Abhandlung theoretisch zu demonstriren, dass das Auftreten von Zucker dabei noch kein Beweis für die Annahme sey, dass die Gerbsäuren als wahre Glucoside betrachtet werden müssten. Zu diesen letzteren glaubt er nur krystallisirbare Körper rechnen zu sollen, welche bereits präformirten krystallisirbaren Zucker als integrirenden Complex enthalten, der sich daher daraus leicht abspalten lasse, während er dagegen in den bekanntlich unkrystallisirbaren Gerbsäuren ein anderes amorphes Kohlehydrat, wie Gummi oder Dextrin, als integrirenden Complex annehmen zu können glaubt, der sich schwieriger abspalte und sich dann erst mit Wasser in Zucker verwandele, womit er zugleich die bekannte Thatsache zu erklären sucht, dass sich die wahren Glucoside so leicht und rasch spalten lassen, während die Verwandlung der Gerbsäuren nur schwierig, langsam und selbst meist mit einer mehr oder weniger weiter gehenden Verwandlung der nächsten Spaltungsproducte ganz durchführbar sey. Die Körper, welche Hlasiwetz zu den wahren Glucosiden zählt, finden sich weiter unten in der Pharmacie beim Artikel „Glucoside" gegliedert aufgestellt, und was die darunter nun fehlenden Gerbsäuren anbetrifft, so habe ich bei allen Referaten darüber in den vorhergehenden Jahresberichten gleichwie in dem gegenwärtigen die Producte angeführt, welche durch die Spaltung ausser den Zucker daraus noch hervorgehen, und kann hier deshalb einfach darauf hinweisen. Hinzufügen will ich nur noch, dass Hlasiwetz über die officinelle *Gallusgerbsäure* noch eine davon abweichende Ansicht aufgefasst und vorgelegt hat, welche ich weiter unten in der Pharmacie bei „Acidum gallotannicum" mittheilen werde. — Den Körpern endlich, welche aus den Gerbsäuren ausser dem Zucker bei der Spaltung auftreten, hat Hlasiwetz (am angef. O. S. 305 den gemeinschaftlichen Namen

Phlobaphene gegeben, und haben diese Körper nicht blos ein wissenschaftliches Interesse, sondern sie sind bekanntlich in den Vegetabilien schon mehr oder weniger natürlich aus den ihnen entsprechenden Gerbsäuren entstanden, so dass auch sie neben denselben darin vorkommen, als Farbstoffe fungiren und sich bei der Aufbewahrung in noch immer grösserer Menge erzeugen. Auch diese Körper habe ich bei allen Referaten über Gerbsäuren mit aufgeführt, und bleibt mir hier nur noch übrig, die von Hlasiwetz

aufgestellte Eintheilung der Phlobaphene vorzulegen, welche derselbe auf die Producte ihrer Verwandlung beim Behandeln mit Kalihydrat in der Schmelzhitze liefern, gründet:

a) *Protocatechusäure* liefernde Phlobaphene sind *Chinaroth, Chinovaroth, Fichtenroth* etc.

b) *Protocatechusäure* und zugleich *Phlocoglucin* liefernde Phlobaphene sind dagegen *Filixsäure, Ratanhiaroth, Kastanienroth* etc.

In Rücksicht auf diese Producte durch Schmelzen mit Kalihydrat schliessen sich daran noch folgende Körper, die sie dabei ebenfalls liefern:

a) *Protocatechusäure* liefernde Körper sind nämlich auch noch *Chinasäure, Caffeesäure, Piperinsäure, Ferulasäure, Eugensäure, Guajacharzsäure* etc., und

b) *Protocatechusäure* und zugleich *Phlocoglucin* liefernde Körper sind *Maclurin, Luteolin, Catechin, Quercetin, Scoparin* etc.

Das Speciellere über diese Anschauungen muss in der umfassenden Original-Abhandlung nachgelesen werden.

3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes. Pilze.

Spermoedia Clavus. Die Resultate der mit dem *Mutterkorn* bis jetzt aufgeführten chemischen Analysen sind von Manassewitz (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 387—404) sehr ausführlich abgehandelt worden, um daran einige Resultate eigner chemischer Versuche daran zu knüpfen und die ganze Arbeit als Magister-Dissertation in russischer Sprache zu benutzen, welche nun ins Deutsche übersetzt in obiger Zeitschrift mitgetheilt worden ist.

Zunächst suchte er die beiden von Wenzell (Jahresb. für 1864 S. 12) als Bestandtheile des Mutterkorns angegebenen organischen Basen *Ecbolin* und *Ergotin* darzustellen, um sie dann weiter chemisch zu erforschen. Das

Ecbolin konnte er durchaus nicht erhalten, indem er nach Wenzell's Angaben stets einen schwarzbraunen, in Alkohol unlöslichen, stickstofffreien Körper zu 1,12 Grammen aus 3 Pfund Mutterkorn bekam. Dagegen glückte ihm die Darstellung des

Ergotins auf folgende Weise: 2 Pfund Mutterkorn wurden mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser 14 Tage lang macerirt, der gebildete schwarzbraune Auszug bei +43°,75 bis zur Syrupdicke verdunstet, das dicke Liquidum 24 Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt, dann mit etwas Wasser verdünnt und Phosphormolybdänsäure im Ueberschuss zugefügt. Der dadurch entstandene und abfiltrirte Niederschlag wurde getrocknet und mit Baryt vermischt in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler versehen war, geglüht (soll wohl „erhitzt" heissen), wobei fortwährend Propylamin

wegging, welches er aus dem Kühler in Salzsäure auffing, so dass diese dann beim Verdunsten salzsaures Propylamin $= C^6H^{18}N + HCl$ zurückliess. Als kein Propylamin mehr wegging, wurde der Rückstand im Kolben einige Male mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, die filtrirten und vermischten Auszüge von aufgelöstem Baryt durch Kohlensäure befreit, wieder filtrirt und das Filtrat verdunstet, wobei nun das Ergotin zurückblieb als eine schwarzbraune, firnissartige Masse, die beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelte, sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löste, und überhaupt die von Wenzell angegebenen Reactionen zeigte. Die dabei erhaltene Menge reichte aber zu einer Elementar-Analyse nicht aus. Daher bereitete er es nach Wenzell's zweiter Methode, und bekam nach derselben 2,513 Grammen (angeblich *reines*) Ergotin aus 4 Pfund Mutterkorn, wie auch Wenzell in Gestalt einer bräunlichen amorphen und firnissartigen Masse. Diese unterwarf er einer Elementar-Analyse, wobei Resultate erhalten wurden, welche mit der von ihm dafür berechneten Formel $= C^{50}H^{104}N^2O^3$ recht gut übereinstimmen. Auch gab das damit bereitete Platindoppelsalz der Formel $C^{50}H^{104}N^2O^3 + HCl + PtCl^2$ entsprechende Resultate.

Genaue und zeitgemässe Versuche dürften über dieses Ergotin wohl noch ein anderes Resultat ergeben, und jedenfalls darf dasselbe nicht mit dem von mir 1830 angegebenen Ergotin verwechselt werden. — Die von Wenzell ferner aufgestellte

Ergotsäure konnte Manassewitz nicht darstellen und er bekam statt derselben nur

Ameisensäure, welche Wenzell als ein Verwandlungsproduct ansah, die aber Manassewitz als im Mutterkorn präexistirend betrachtet.

Bei der Analyse der Asche des Mutterkorns erhielt Manassewitz nach Procenten:

Kali . .	38,00	Phosphorsäure	13,25
Natron .	14,75	Chlor . . .	2,10
Kalkerde	1,50	Kieselerde .	8,30
Talkerde	4,70	Kohle . .	12,40
Eisenoxyd	1,80	Verlust . .	3,20

Aus allen Mittheilungen und seinen eignen Resultaten zieht Manassewetz den Schluss, dass wir bis auf Weiteres

Fettes Oel	Trimethylamin
Eiweiss	Eisenhaltigen Farbstoff
Zucker	Saure phosphorsaure Talkerde
Harz	Chlorkalium
Ergotin	Ameisensaures Kali

als erwiesene Bestandtheile des Mutterkorns annehmen könnten, ein Schluss, der wohl noch manche Abänderung und Berichtigung erfahren dürfte. Wenn unter den angeführten Bestandtheilen das von mir aufgestellte Ergotin nicht mitbegriffen ist, so will ich mit meinem Urtheile keinesweges dasselbe rechtfertigen, worüber ich mich ja auch schon oft ausgesprochen habe.

Lichenes. Flechten.

Roccella. Bei einer Vergleichung der Resultate, zu welchen Stenhouse (Jahresb. für 1848 S. 7) und Hesse (Jahresb. für 1861 S. 10) bei ihren Untersuchungen der sogenannten *Orseille*-Flechte gekommen sind, zeigen sich gewisse Abweichungen, welche der Erstere (J. of the Chem. Soc. V, 221) jetzt mit der Bemerkung aufzuklären sucht, dass er damals die

Roccella tinctoria, die *Valparaiso-Flechte* des jetzigen Handels, dagegen Hesse die

Roccella fuciformis, die sogenannte *Lima-Flechte,* zur Untersuchung verwandt hätte.

An diese Aufklärung reiht er dann eine neue zweckmässigere Darstellung des

Erythrins aus der Roccella fuciformis, darauf die Spaltung desselben in Orcin und in Erythrit (Erythroglucin, Erythromannit), die Wirkung von Chlorschwefel auf Orcin, die Bereitung von orsellinsaurem Aethyloxyd etc. und zuletzt eine bessere Bestimmung des Werths oder des Gehalts an Farbstoff der Flechte, woraus ich hier nur die Darstellung des Erythrins und die Werthbestimmung der Flechte hervorheben zu dürfen glaube.

Man bereitet aus $1/2$ Pfund Kalk und 3 Gallonen Wasser eine Kalkmilch, bringt 3 Pfund zerkleinerte Roccella fuciformis hinein, lässt sie darin 20 Minuten lang maceriren, scheidet den entstandenen Auszug ab und zieht den Rückstand noch zweimal mit Kalkmilch aus, worauf die Flechte als erschöpft angesehen werden kann. Die beiden letzten schwachen Auszüge benutzt man zum Extrahiren neuer Portionen von der Flechte, während man dem ersten stärkeren möglich rasch filtrirt und sofort mit Salzsäure versetzt, wobei das Erythrin niedergeschlagen wird, was man dann auswäscht und sammelt. Durch den überschüssigen Kalk würde das Erythrin seine bekannte Verwandlung in Orcin etc. sonst sehr bald beginnen, und will man es ganz in Orcin und Erythrit verwandeln, so löst man es gleich nach dem Auswaschen in Kalkmilch wieder auf, kocht die Lösung etc.

Statt der im Jahresberichte für 1848 S. 13 mitgetheilten Werthbestimmung der Flechte empfiehlt er jetzt folgendes einfacheres Verfahren:

Man zieht etwa 100 Gran von der Flechte 2 Mal nach einander (statt wie früher mit Kalkmilch) mit verdünnter Natronlauge aus und versetzt die vermischten und filtrirten Auszüge (statt wie früher mit Chlorkalk) mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, bis die anfangs blutrothe Färbung in eine gelbe oder braungelbe übergegangen ist, worauf aus der verbrauchten Menge des letzteren die Quantität des Farbstoffs berechnet und dabei direct in Procenten erhalten wird. Die in dem citirten Jahresberichte angeführte zweite Werthbestimmung scheint mir aber doch zweckmässiger zu seyn, als wie auch diese neue.

Algae. Algen.

Laminaria digitata L. Bekanntlich sind in neuester Zeit die zu kurzen Cylindern abgedrechselten, ausgewaschenen und getrockneten Stämme einer Alge von Wilson zu chirurgischen und gynäkologischen Zwecken empfohlen und allgemein vortrefflich anwendbar befunden worden, welche von der Laminaria digitata herrühren sollen. Nun aber hat Cohn (Archiv der Pharm. CLXXIX, 113) nachgewiesen, dass unter diesem Linné'schen Namen zwei Algen verwechselt worden seyen, welche Clouston auf den Orknay-Inseln zuerst unterschieden habe, nämlich:

Laminaria flexicaulis Le Jolis, eine Alge, welche in sehr flachem Wasser horizontal fluthet und sich auszeichnet durch unregelmässige Wurzelzweige, durch den süsslich schmeckenden, biegsamen, glatten, glänzend kastanienbraunen, nie mit Schmarotzeralgen besetzten, auf dem Querschnitt meist elliptischen, an der Basis oft zusammengezogenen, nach oben verflachten Stamm, und durch eine sehr lange (12 bis 20 Fuss), schmale und nur wenig getheilte Blattspreite. Und

Laminaria Cloustoni Edmonston, eine Alge, welche in tieferem Wasser aufrecht fluthet, wirklich strahlige Wurzelzweige und einen 4 bis 5 Fuss langen, sehr dicken, steifen, aufrechten, walzenförmigen, nach unten bis zu 7 Zoll Umfang verdickten, nach oben verschmälerten und brüchigen Stamm hat, der mit einer graubraunen, matten, runzlichen und meist von Schmarotzerpflanzen besetzten Rinde versehen ist, und der nur in eine 6 bis 8 Fuss lange, fächerartig ausgebreitete und sehr vielspaltige Blattspreite ausgeht.

Die Stämme der ein- bis zweijährigen *Laminaria flexicaulis* sind so dünn, dass sie beim Trocknen zu biegsamen Fasern einschrumpfen, und können daher nicht zur Verfertigung chirurgisch brauchbarer Cylinder verwandt werden.

Die Stämme der mehrjährigen *Laminaria Cloustoni* werden dagegen so stark, dass sie beim Trocknen mehr oder weniger und so dick und hornartig bleiben, um die so zweckmässig befundenen Cylinder daraus herstellen zü können, und auch wirklich dazu verwandt werden.

Die aus dieser Laminaria Cloustoni verfertigten Cylinder quellen in Wasser langsam sehr bedeutend auf und nehmen dann beim Trocknen ihre früheren Dimensionen wieder an. Ein Cylinder von 55 Millimeter Länge und 24 Millimeter Umfang bekommt z. B. in Wasser von +20° nach 2 Stunden eine Länge von 61 Millimeter und einen Umfang von 27 Millimeter. Es würde daher der Durchmesser der Laminaria Cloustoni, durch Aufquellen von 7,06 bis zu 13,68 Millim., um 72 Proc. vergrössert, und demnach ein Canal dadurch im Verhältniss von 49,9 : 146,9, also fast um das Dreifache erweitert werden.

Für die Praxis ist zu beachten, dass die Stämme der Laminaria Cloustoni einen starken Geruch nach Seesalz besitzen, dadurch

scharf schmecken und eine grosse Neigung zum Zerbrechen und Faulen zeigen.

Ueber die Laminaria digitata hat ferner Haaxmann (Tijdschrift voor wetenschappelyke Pharmac. III, 33) verschiedene Mittheilungen gemacht. Dieser Tang wächst an den Küsten von England, Schottland, Irland, Island, Norwegen, Spitzbergen, Grönland etc. Die davon gegebene botanische Beschreibung und die nach „Esper's Icones Facorum I. Tab. XLVIII“ in Holzschnitt hinzugefügte Abbildung des ganzen Tangs mit der Wurzel stimmen so mit der vorhin characterisirten „Laminaria Cloustoni“ überein, dass ich beides hier übergehen kann.

Stanford (Pharmac. Journ. and Transact 2. Ser. IX, 186) hat einige Resultate mitgetheilt, welche er bei der Untersuchung der Stämme auf ihre unorganischen Bestandtheile bekam. Diese Stämme gehörten offenbar auch der Laminaria Cloustoni an, indem er davon angibt, dass sie im frischen Zustande, wie sie von der See an den Küsten der Hebriden (Nord-Schottland) in grosser Masse ausgeworfen und im Winter gesammelt worden waren, 7 bis 8 Fuss lang und handgelenk dick gewesen, jedoch beim Trocknen bis zur Fingerdicke zusammengeschrumpft, hart und hornig geworden, aber doch biegsam geblieben seyen. Nach dem Trocknen enthielten sie noch 15 Proc. Wasser, was nur schwierig ausgetrieben werden konnte. Beim Erhitzen schwellen sie unter Zerstörung zu einer im Volum 3 Mal grösseren Kohlenmasse an, die wegen ihres grossen Gehalts an kohlensaurem Kalk nicht zur Raffinirung des Zuckers, aber zu Entfärbungen wie die beste Thierkohle angewandt werden kann, und nach dem Auslaugen mit Wasser fand er darin nach Procenten:

Kohle . .	50	Phosphorsauren Kalk	4
Thonerde .	2	Kohlensauren Kalk	20
Kieselerde .	5	Kohlensaure Talkerde	6
Chlornatrium	5	Schwefelsaures Kali	5

und etwa 1,25 Proc. Ammoniak. Die durch das Wasser ausgezogenen Bestandtheile sind nicht bestimmt worden. Der Tang selbst soll 40 Proc. Salze etc. enthalten, darunter Jodete etc., aber keine Sulfide (?).

Winckel (Deutsche Klinik 1867 Nr. 29) weist endlich nach, dass Häberl schon 1834 die Cylinder der Laminaria Cloustoni und die Radix Gentianae rubrae in ihren Leistungen mit einander verglichen und gefunden habe, dass jene Cylinder in Feuchtigkeit wohl etwas stärker aufquellen, dass sie aber ungleich theurer seyen und nicht von der Dicke erhalten werden könnten, welche davon oft nöthig wäre, und dass also im Allgemeinen die Gentianswurzel immer ihre Vorzüge bewahre.

Lycopodiaceae. Lycopodiaceen.

Lycopodium clavatum. Ein Quantum von 6 bis 7 Centner *Lycopodium*, aus Galizien bezogen, ist von Potyka (N. Jahrbuch

für Pharmacie XXVIII, 94) untersucht und als blosser Pollen von Pinus silvestris erkannt worden. Dasselbe machte sich schon durch seine schwefelgelbe Farbe und durch seine sofortige Mischbarkeit mit Wasser verdächtig, und dass es nur aus dem erwähnten Kieferpollen bestand, wurde durch eine mikroskopische Untersuchung festgestellt, welche nachher auch Göppert bestätigte. — Eine solche Substitution gerade mit Kieferpollen ist lange nicht, und bis zu diesem Grade wohl noch niemals dagewesen.

Filices. Farrn.

Nephrodium Filix mas. Die *Filixsäure* in dem Wurzelstock dieses Farrns, welche bereits vor 16 Jahren (Jahresb. für 1851, S. 27) von Luck ausführlich erforscht worden war, ist jetzt aufs Neue wieder von Grabowski (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 279) chemisch studirt worden. Das Material dazu war ihm von Trommsdorff geliefert, der es aus dem bekannten Absatze im Extractum Filicis aethereum gesammelt und dann auf folgende Weise gereinigt hatte:

Zunächst hatte er den Absatz mit kleinen Mengen Aether und einem Gemisch von Aether und Alkohol gewaschen, dann mit Hülfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, stark verdünnt, mit Essigsäure niedergeschlagen, die nun ausgeschiedene Filixsäure abfiltrirt, abgewaschen, gepresst und getrocknet.

Die so hergestellt von Trommsdorff erhaltene Filixsäure wurde von Grabowski noch einmal mit Aether umkrystallisirt und dann der Elementar-Analyse unterworfen, wobei er fast dieselben Zahlenwerthe wie Luck bekam, so wie er auch die von demselben angegebene Beschreibung von der Filixsäure ganz correct fand.

Um nun für die Filixsäure eine sichere Zusammensetzungsformel zu ermitteln, hielt er die von Luck benutzte Bereitung von Verbindungen derselben mit Metalloxyden für nicht so zuverlässig als eine Zersetzung derselben und Berechnung nach Producten. Er schmolz sie daher mit der 4fachen Menge Kalihydrat zusammen und bekam als Verwandlungsproducte nur Buttersäure = $C^8H^{14}O^3$ uud Phloroglucin $= C^{12}H^{12}O^6$, und gestützt auf die Resultate seiner Analysen und diese Zersetzungsproducte berechnet er die Zusammensetzungsformel der Filixsäure zu $C^{28}H^{36}O^{10}$ (Luck's Formel ist bekanntlich $= C^{26}H^{30}O^9$ und weicht also nur wenig davon ab). Die Zersetzung durch das Kalihydrat ergibt sich daher aus der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C^{28}H^{36}O^{10} \\ \hline 2HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2C^8\,H^{14}O^3 \\ \hline 1C^{12}H^{12}O^6 \end{matrix}\right.$$

und ist diese einfache Spaltung eben so eigenthümlich als interessant. Grabowski suchte dann die Filixsäure durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Phloroglucin künstlich darzustellen, allein

er bekam dadurch ein Product, welches ganz andere Eigenschaften besass. — Unter dem Namen

Filixgerbsäure hat ferner Malin (Annal. der Chem. u. Pharmacie CXLII, 276) eine Gerbsäure untersucht, welche er aus dem Wurzelstock dieses Farrns auf folgende Weise darstellte:

Er bereitete aus dem Wurzelstock eine klare Abkochung (welche trübe ausfällt und schwer filtrirbar ist), befreite dieselbe durch Ausschütteln mit Aether von einem braunem schmierigen Harze, fällte sie dann mit Bleizucker, zersetzte den gut ausgewaschenen Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff und liess die dann vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunsten, wobei sie einen bräunlichen extractartigen Rückstand gab, den er wieder auflöste. Diese Lösung gab dann zunächst mit etwas Bleizucker einen sehr gefärbten Niederschlag und nach dessen Entfernung einen heller gefärbten Niederschlag, welcher letztere erst gesammelt, ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die von dem Schwefelblei nun abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Verdunsten die Gerbsäure, welche Malin genauer chemisch untersuchte.

Diese Filixgerbsäure hatte grosse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure. Sie war hygroscopisch, gab mit Wasser eine trübe Lösung, löste sich wenig in starkem Alkohol, leicht in gewöhnlichem Alkohol, gab mit Eisenchlorid eine olivengrüne auf Zusatz von kohlensaurem Natron violett werdende Färbung, fällte eine Lösung von Leim und reducirte eine alkalische Kupferoxydlösung.

Beim Kochen ihrer Lösung mit Schwefelsäure verhielt sie sich der Chinagerbsäure (s. weiter unten) ganz analog, indem sie sich spaltete in einen Zucker und in einen sich in dunkel ziegelrothen Flocken abscheidenden Körper, den Malin

Filixroth nennt und nach der Formel $C^{52}H^{36}O^{24}$ zusammengesetzt fand. Beim vorsichtigen Zusammenschmelzen mit Kalihydrat gab dasselbe Protocatechusäure und Phloroglucin. Ungeachtet mancher Aehnlichkeiten ist es also doch wesentlich vom Chinaroth verschieden. Der aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit erhaltene Zucker war ein süsser honiggelber Syrup, welcher bei der Elementar-Analyse der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ entsprechende Resultate gab.

Eine Analyse hat Malin von seiner Filixgerbsäure nicht gemacht, auch hat er nach den vorstehenden Spaltungsproducten keine Zusammensetzungsformel dafür berechnet. Dagegen fügt er hinzu, dass die von Luck (Jahresb. für 1851 S. 29 u. 30) aufgestellten 2 Gerbsäuren wahrscheinlich noch gemengte Körper gewesen seyen. Die

Tannaspidsäure scheint ihm nämlich vorzugsweise aus Filixroth bestanden zu haben, und der

Pteritannsäure dürfte wahrscheinlich noch Filixsäure beigemengt gewesen seyn. Er hat es daher nicht für nöthig gehalten, die Angaben von Luck experimentell nachzuprüfen.

Ref. will es scheinen, dass der Wurzelstock von Nephrodium Filix mas nur eine primitive Gerbsäure erzeuge und dass diese dann

theils schon während der Vegetation und theils bei der Isolirung sich mehr oder weniger weit gehend verwandele zu Gemischen von näheren und ferneren Producten, welche dann bei chemischen Analysen schwer und theilweise gar nicht von einander isolirt erhalten werden können, zumal die Gerbsäure zu den Körpern gehört, welche sich vorzugsweise leicht verändern. Es kann daher kaum befremden, wenn jede neue Untersuchungsweise mit mehr oder weniger verschiedenen Resultaten endet.

Gramineae. Gramineen.

Saccharum officinarum. An die im vorigen Jahresberichte S. 31 mitgetheilten Nachrichten über den *Rohrzucker* schliessen sich neue historische Nachweisungen über den Honig, Palmzucker und Rohrzucker von Crawfurd, welche von Henkel in's Deutsche übersetzt und in der „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 241" mitgetheilt worden sind. Wie interessant dieselben auch zu lesen sind, so kann hier doch nur darauf hingewiesen werden.

Bei dieser Gelegenheit berichtige ich in Rücksicht auf den Palmzucker im vorigen Jahresberichte, S. 32, Z. 31 von oben, einen gewiss auch Jedem auffallenden Druckfehler: Man lese nämlich „3000 *Quadratmeter*" anstatt „3000 Quadratmeilen." In der Originalabhandlung stehen 30 *Ares* und meines Wissens ist 1 Are =100 Quadratmeter.

Irideae. Irideen.

Crocus sativus. Ueber den Anbau der Safranpflanze in Pensylvanien gibt Heinitsch (Proceedings of the americ. Pharm. Association. 1866) einige Nachrichten, welche auszuweisen scheinen, dass die Cultur dort jetzt nicht mehr so ausgedehnt getrieben wird, wie früher, indem er bemerkt, das dieselbe *bis* vor einigen Jahren von den deutschen Völkern in Lancaster County sehr ausgedehnt betrieben worden sey, theils als Zierpflanze in Gärten und theils um mit dem erzielten Safran gewisse Speisen zu würzen und zu färben so wie auch denselben als Hausarzneimittel anzuwenden.

Was er dann noch über die Culturweise und die Blüthezeit der Safranpflanze, so wie über den Preis und die Verfälschungen sagt, kann ich als bekannt übergehen (vrgl. auch Jahresb. f. 1864 S. 18), aber erwähnen will ich noch, dass er eine Anzahl der Narben mit deren Gewicht verglichen und gefunden hat, dass 300 der Narben (doch wahrscheinlich nach dem Trocknen) 13 bis 14 Gran wägen. Nehmen wir nun als Mittel an, dass 100 Blüthen 13,5 Gran trocknen Safran liefern, so würden zur Erzielung von 1 Pfund (à 500 Grammen) trocknen Safrans 64000 Blüthen oder blühende Pflanzen erforderlich seyn, ein Resultat, was mehr mit den früheren Angaben von 60000 als mit denen von 180000 und selbst von mehr als 200000 übereinstimmt. Auf 1 Acre (=72 Quadratfuss) sollen 33 bis 36 Pfund Safran erzeugt werden können, der Anbau also doch ganz lohnend seyn.

Bekanntlich betrifft der *Safran* genannte Theil dieser Iridee nur die Narben aus den Blüthen derselben, in Folge dessen diese Drogue eben so mühsam zu sammeln als kostbar ist. Monthus (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VI, 54) glaubt nun annehmen zu dürfen, dass nicht bloss die Narben die davon bekannten medicinischen Wirkungen hätten, sondern auch das ganze aromatische Perigonium, und er empfiehlt daher, dass man die ganzen Blüthen einsammeln, trocknen und therapeutisch anwenden möge. Das Trocknen erfordert keine besondere Vorsichtsregeln, wohl aber die Aufbewahrung, und ist es erforderlich, die gehörig getrockneten Blüthen dabei völlig gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit zu schützen. Durch Säuren werden sie ausserordentlich leicht rein roth und durch Alkalien (Ammoniak) grün, so dass man einen aus der Tinctur davon bereiteten Syrup zweckmässig als Reagens auf Alkalien und Säuren gebrauchen kann.

Zum medicinischen Gebrauch empfiehlt er eine durch 48-stündige Digestion aus 1 Theil trockner Safranblüthen mit 10 Theilen Alkohol von 40° bereitete Tinctur.

Wegen der Billigkeit verdient der Vorschlag wohl mal geprüft zu werden, aber die kostbare Wahl der Narben von vorn herein dürfte doch wohl ihre Gründe gehabt haben.

Asphodeleae. Asphodeleen.

Aloe. Ueber die Gattung Aloe hat Baillon (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. V, 406) eine recht interessante botanische Arbeit geliefert, worin er zunächst die Charactere derselben aufstellt, dann eine genaue, insbesondere bei der Aloe vulgaris erforschte anatomische Beschreibung der Blätter daran knüpft und nun die verschiedenen Arten dieser Pflanzengattung aufstellt. Der erste Theil dieser Abhandlung gehört nicht hierher, und da die innere Organisation der Blätter schon aus Berg's und Anderer Angaben darüber hinreichend bekannt sind, so will ich hier nur alle aufgeführten Aloe-Arten aufstellen:

Aloe vulgaris	Aloe indica
Aloe socotrina	Aloe linguaeformis
Aloe spicata	Aloe littoralis
Aloe abyssinica	Aloe mitraeformis
Aloe africana	Aloe nobilis
Aloe arborescens	Aloe officinalis
Aloe barbadensis	Aloe paniculata
Aloe caesia	Aloe perfoliata
Aloe Commelini	Aloe plicatilis
Aloe ferox	Aloe rubescens
Aloe ferra	Aloe sinuata
Aloe frutescens	Aloe subferox
Aloe glauca	Aloe supralaevis
Aloe humilis	

von welchen jedoch eigentlich nur die 5 oder 6 ersteren Arten für

eine vortheilhafte Gewinnung der Aloe aus dem Aloesaft ihrer Blätter eine besondere Bedeutung haben.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Sorten von *Aloe* hat Marais (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. V, 321) die folgenden ungleichen Verhältnisse anwendbar gefunden:

Beim Zerreiben mit wenig kaltem Wasser geben nur die Aloearten von *Barbados, Jamaika* und *Curassao* sogleich eine vollkommene Emulsion.

Mit Goldchlorid und Jodtinctur wird die Lösung der Aloearten von dem *Antillen* (Barbados, Jamaika und Curassao) prächtig violett-rosenroth gefärbt, selbst wenn die Lösung nur $^1/_{100000}$ Aloe enthält, während die Aloe vom Cap, Socotara und alle anderen Arten aus Indien und Afrika (mit Ausnahme der Leberaloe von daher) diese Färbung nur schwach oder gar nicht hervorrufen. Für die Reaction mit Jod müssen die Aloe-Auflösungen aber sehr verdünnt angewendet werden, weil sich in concentrirten Lösungen sonst Jod etc. mit brauner Farbe niederschlägt. Auch für die Reaction mit Goldchlorid müssen die Lösungen sehr verdünnt seyn.

Mit der alleinigen Ausnahme der Aloe von Cap löst kaltes Wasser aus allen anderen reinen Aloearten im Durchschnitt 60 Procent auf, von der Capaloe dagegen nur 45 Procent. — Für die Bereitung des

Aloins hat Orlowski (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 309) die folgende neue und, wie es scheint, zweckmässigere Methode (wie die im Jahresb. für 1851, S. 331 und 1856, S. 11) ermittelt:

Man löst 1 Theil pulverisirter Aloe hepatica unter Umrühren in 2 Theilen Wasser von +90° bis 95°, giesst die dunkelbraune Lösung vorsichtig von den ungelösten Unreinigkeiten, zwischen denen man dann immer schon einige Krystalle von dem Aloin auskrystallisirt mit einer Loupe erkennen kann, in eine Abdampfschale ab und stellt sie 10 bis 12 Tage lang zur freiwilligen Verdunstung ruhig bei Seite. Schon während des Erkaltens scheidet sich ein Theil des Aloins krystallinisch aus, worauf der grössere Rest während jener Tage nachgefolgt ist, und man findet nun auf dem Boden und an den Seitenwänden der Schale das gesammte Aloin in Gestalt einer dunkelgelben körnigen Masse, die man abfiltrirt, abtropfen lässt, aber nicht mit Wasser wäscht. Nach dem Abtropfen lässt man es unter einer Glocke über Schwefelsäure trocknen, löst es in seiner doppelten Gewichtsmenge Wasser bei +60 bis 65° und lässt die Lösung wieder krystallisiren. Zur Reinigung wird es nun endlich 1 oder 2 Mal mit warmem Alkohol umkrystallisirt, bis es unregelmässige Massen oder sternförmige Krystallgruppen von einer rein und dem Schwefel ähnlich blassgelben Farbe bildet. Das Trocknen geschieht am besten unter einer Glasglocke über Schwefelsäure.

Aus der Barbadoes-Aloe erhält man das Aloin auf ähnliche Weise, nur löst man davon 1 Theil in nur $1^3/_4$ Theilen Wasser von +90 bis 95° auf und giesst das fehlende $^1/_4$ Th. Wasser erst nach dem Erkalten hinzu, nimmt das nach 12 Stunden aus der

Lösung abgeschiedene Harz hinweg und behandelt die Flüssigkeit darauf weiter wie oben.

Aus einer verfälschten Aloe kann man zweckmässig auf diese Weise kein Aloin bereiten.

Das reine Aloin ist, wie schon Smith gezeigt hat, nach der Formel $C^{34}H^{36}O^{14}+\dot{H}$ zusammengesetzt, verliert das Wasseratom langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und im luftleeren Raume (also nicht erst bei +100°, wie Smith angibt), scheidet sich aus Wasser als ein körniges Pulver ab, dagegen aus einer Lösung mit Alkohol in säulenförmigen und zu Sternen gruppirten Nadeln oder in unregelmässigen Massen. Es ist blassgelb, schmeckt anfangs süsslich und hintennach anhaltend bitter. In der Wärme wird es von Wasser und Alkohol reichlicher aufgelöst als in der Kälte, die Lösungen sind klar, hellgelb und reagiren neutral. Wird das Aloin selbst im Wasserbade eine gewisse zeitlang erwärmt, so geht es in einen braunen Körper über und bei +100° erfolgt diese Veränderung sehr rasch. Es schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt dann mit russender Flamme. Bei der trocknen Destillation liefert es ein flüssiges Oel und ein Harz. Es löst sich in ätzenden Alkalien und die gelbe Lösung darin wird an der Luft bald dunkler und zuletzt braun, und dieselbe Färbung erfährt auch eine Lösung in Wasser, wenn man sie in Berührung mit der Luft erhitzt. Mit gewissen Säuren oder einem Alkali verwandelt es sich beim Kochen sofort in ein Harz. Mit rauchender Salpetersäure erzeugt es die in goldgelben Blättchen krystallisirende Chrysaminsäure $=C^{14}H^{4}N^{2}O^{12}$, welche sich in Ammoniakliquor mit violett-carminrother Farbe auflöst, aber bei der Behandlung mit Salpetersäure erzeugt sich daneben keine Chrysolepinsäure, wie solches der Fall ist, wenn man die rohe Aloe mit Salpetersäure behandelt (und scheint daher diese Säure aus einem anderen Bestandtheil der Aloe dadurch gebildet zu werden).

Die Lösung des Aloins in Wasser gibt mit Chlor einen gelben Niederschlag und Brom erzeugt darin gelbe krystallinische Sternchen, welche offenbar das Bromaloin $=C^{34}H^{30}Br^{3}O^{14}$ von Smith sind, welches sich nach demselben und auch nach Orlowski nach dem Versetzen einer heissen Lösung von Aloin in Alkohol mit Brom in glänzenden und sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet. Chlorkalk färbt die Lösung des Aloins in Wasser orangefarbig und dann braun, während Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Bleizucker keinen, aber Bleiessig einen gelben Niederschlag darin hervorbringen, welcher letztere sich in vielem Wasser löst und an der Luft rasch zersetzt. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gibt das Aloin ein syrupdickes nicht krystallisirendes Liquidum.

Endlich fügt Orlowski hinzu, dass 2 bis 4 Gran Aloin eine ohne Vergleich grössere Wirkung hervorbringen sollen, wie 10 bis 15 Gran Aloe. (Nach Robiquet — Jahresb. für 1856 S. 10 — soll das Aloin jedoch nicht purgirend, sondern vielmehr dem Chinin ähnlich fieberwidrig wirken).

Viele der hier angegebenen Eigenschaften sind auch schon, und zum Theil selbst gründlicher von Smith und von Robiquet erforscht und mitgetheilt worden. — Ueber die im Vorhergehenden und im „Jahresb. für 1846 S. 34“ erwähnte

Chrysaminsäure ist von Stenhouse und Müller (Journ. of the Chem. Soc. N. S. IV, 319) eine neue chemische Untersuchung ausgeführt und mitgetheilt worden.

Narthecium ossifragum. Aus neuen unter Leitung von Gerlach und Begemann (Archiv der Pharmac. CLXXX, 244) angestellten Fütterungsversuchen eines etwa ein Jahr alten Stierkalbes zieht der Letztere den Schluss, dass diese Asphodelee wohl gewisse schädliche Eigenschaften besitze und namentlich stark harntreibend wirke, dass sie aber keineswegs eine so gefährliche Giftpflanze sey, wie man in neuerer Zeit davon angebe (Jahresb. für 1861 S. 17).

Colchiaceae. Colchiaceen.

Colchicum autumnale L. Nach den letzten Untersuchungen von Hübler (Jahresb. für 1864, S. 23) schien das

Colchicin aus der Reihe der organischen Basen gestrichen und, wenn man es nicht als einen ganz eigenthümlichen organischen Körper betrachten wolle, vielmehr in die Klasse der organischen Säuren gestellt werden zu müssen, und dasselbe Urtheil konnte man nach denselben auch nur über das isomerisch daraus hervorgehende und daher besonders merkwürdige Colchicein fällen. Inzwischen sucht ihm nun Maisch (aus dem „Americ. Journ. of Pharmacy“ im „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 249) die demselben schon 1833 von den Entdeckern Geiger und Hesse beigelegte Natur einer organischen Base wieder zu vindiciren.

Nach einer vollständigen chemischen Geschichte des Colchicins legt er nämlich die Resultate seiner Prüfung einer Probe von dem Colchicin vor, welche er in der Sammlung chemischer Präparate der pharmaceutischen Gesellschaft in Philadelphia fand, und welche 1857 von Cartier eigends zu dem Zweck dargestellt worden war, um damit die schwebenden Fragen über die Natur des Colchicins aufzuklären, und nach dem Befunde dieser Probe von Maisch muss man, wenn bei derselben keine Irrthümer untergelaufen sind, das Colchicin in der That wieder den organischen Basen beigesellen, wie unerwartet solches nach den so bestimmten Angaben von Hübler auch erscheinen mag.

Die betreffende Probe von Colchicin war ein hellgelbes und amorphes Pulver, roch nur sehr schwach, schmeckte intensiv bitter, löste sich wenig in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung in Wasser war etwas trübe, wahrscheinlich in Folge der Zersetzung einer kleinen Menge davon in Harz und Colchicein. Dieses Colchicin schmolz beim Erhitzen auf Platinblech, entzündete sich dann und verbrannte ohne Rückstand. Auf befeuchtetem rothen Lackmuspapier stellte es die blaue Farbe wieder her und schwach geröthetes Lackmuspapier wurde in der Lösung desselben

mit Wasser wieder blau. Auch neutralisirte es Säuren, zeigte sich dabei aber nur als eine schwache Base, und wurde eine mit Colchicin völlig gesättigte verdünnte Schwefelsäure erhitzt, so bekam die Flüssigkeit wieder eine saure Reaction. Die von Colchicin angegebenen Reactionen fand Maisch richtig und darunter vorzugsweise die characteristisch, dass die Lösung desselben durch verdünnte Säuren und Alkalien eine gelbe Farbe annimmt und dass das trockne Colchicin sich durch oxydirende Reagentien violett und blau färbt. Diese letztere (allmälig in Gelb übergehende) Färbung tritt besonders schön auf, wenn man das Colchicin in concentrirter Schwefelsäure auflöst und unmittelbar darauf Salpetersäure oder salpetersaures Kali dazu setzt, aber die blaue Farbe geht dann auch rascher in Gelb über; dieselbe Wirkung, wie die Salpetersäure, haben dabei auch chromsaures Kali, Eisenchlorid und Bleisuperoxyd.

Wird die Lösung des Colchicins mit Salpetersäure neutralisirt, so gibt sie mit Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure die bekannten und für organische Basen so characteristischen Fällungen und sind diese noch bemerkbar, selbst wenn das Colchicin bei dem ersteren Reagens $^1/_{27700}$, bei dem zweiten $^1/_{20778}$ und bei dem dritten $^1/_{4166}$ in der Lösung beträgt.

Wird eine Lösung des Colchicins in Wasser mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, dann zur Trockne verdunstet und der Rückstand noch 3 Mal mit Wasser übergossen und dieses wieder davon abgedunstet, so hat es sich in ein Harz und in

Colchicein umgesetzt. Wasser lässt nun das Harz ungelöst zurück und die Lösung gibt, wenn man sie mit kohlensaurem Bleioxyd im Ueberschuss versetzt, damit gelinde verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht und den Alkohol-Auszug nach dem Filtriren gelinde verdunstet, das Colchicein in gelblichen Krystallen, welche weder eine Säure noch Blei enthalten. Die Lösung desselben in Wasser wird durch Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure gefällt, aber sie hat keine Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier. Die mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung gibt mit den Lösungen der Salze von Baryt, Kalk und Bleioxyd Niederschläge, die sich in Salpetersäure auflösen. Gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das Colchicin.

Wird das dabei ausgeschiedene Harz in Alkohol gelöst und die Lösung wieder verdunstet, so ist es eine grünlich braune amorphe Masse, deren Lösung in Alkohol sauer reagirt. Mit concentrirter Salpetersäure gibt es eine kaum gelbliche Lösung, die sich durch Schwefelsäure rasch vorübergehend purpurbraun färbt, aber Schwefelsäure allein löst es mit brauner Farbe auf. Bei der Spaltung in Harz und in Colchicein konnte Maisch eine Bildung von Zucker nicht wahrnehmen, wie auch schon Oberlin, Ludwig und Hübler gefunden haben.

Wenn hieraus nun auch bestimmt folgt, dass das Colchicin eine organische Base ist, so wird man davon doch wohl keine Salze herstellen können, weil sich dieselben, wenn auch in Lösungen hervorgebracht, sowohl beim ruhigen Stehen als auch beim

Verdunsten zersetzen, und die krystallinische Masse, welche Cartier beim Verdunsten der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Colchicins erhalten zu haben angibt, ist unzweifelhaft nur Colchicein gewesen. Nach Hübler soll das Colchicein auch durch Basen aus Colchicin hervorgebracht werden, und aus allen Beobachtungen geht hervor, dass man bei der Bereitung des Colchicins die Anwendung von Säuren und Basen sorgfältig vermeiden muss, so wie auch bei der Bereitung und Anwendung der von Radix und Semen Colchici gebräuchlichen Arzneiformen diese leichte Zersetzung des Colchicins sehr wohl zu berücksichtigen ist.

Das Colchicin ist also eine sehr schwache Base und das Colchicein eine sehr schwache Säure, wenn man das letztere wirklich als eine Säure betrachten will, und wenn, wie Hübler angibt, Colchicin und Colchicein eine gleiche Zusammensetzung hätten, so könnte das mit dem letzteren auftretende saure Harz wohl kaum von dem Colchicein verschieden seyn.

Smilaceae. Smilaceen.

Smilax. Ueber die *Sarsaparilla jamaicensis* sind von Trapp (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 293) einige Mittheilungen gemacht worden.

Er bemerkt, dass der Verbrauch dieser Sarsaparilla in England sehr gross und dieselbe die einzige Sorte sey, welche die „British Pharmacopoeia von 1864" zu halten vorgeschrieben habe. Da sie nun, wie wir schon lange wissen (Jahresb. für 1844 S. 29), wohl nicht ohne Grund in England in einem grossen Ansehen steht, so hatte C. Hülsen auch die Aufnahme derselben in die neue russische Pharmacopoe befürwortet, wovon aber bei deren Abfassung abgestanden wurde, weil sie in Russland doppelt so theuer zu stehen kommen würde wie die Honduras-Sarsaparilla, an deren Wirkung sich Aerzte auch durch die Jahre so gewöhnt hätten, um vielleicht nicht davon abzubringen zu seyn.

Hülsen machte dann dem pharmacognostischen Cabinett in Petersburg ein Prachtexemplar von der Sarsaparilla jamaicensis zum Präsent, so wie auch Abkochungen und Extracte sowohl von dieser als auch von der Honduras-Sarsaparilla, um damit vergleichende Prüfungen anzustellen, welche dann auch Trapp vorgenommen hat und mittheilt, zumal sich sehr grosse Verschiedenheiten dabei herausstellten.

Die Sarsaparilla jamaicensis kommt in losen und spiralig umwickelten Bündeln ohne Knollstock in den englischen Handel, bekanntlich nicht aus Jamaika, sondern nur über Jamaika aus Guatemala und Columbien. Sie ist sehr reichlich mit verästeten dürren Nebenwurzeln besetzt. Ein im Holzschnitt hinzugefügtes Loupenbild eines Querschnitts stimmt, wie auch jene Angaben, mit unserem bisherigen Wissen über diese Sarsaparilla gut überein. Dagegen enthalten folgende Angaben über die Extracte und Auszüge manches Neue:

Die Sarsaparilla jamaicensis gab 32,3 und die Sarsaparilla de Honduras dagegen nur 22,9 Proc. eines *Extracts* von Pillenconsistenz. Darin liegt ein grosser und, wenn das Extract der ersteren nicht verhältnissmässig weniger wirksam oder ärmer an Smilacin ist, sehr wichtiger Unterschied. Das Extract von der letzteren Sarsaparilla war braun, dagegen das von der ersteren schön rothbraun und im Geruch und Geschmack intensiver.

Das *Decoct* von der Jamaika-Sarsaparilla war intensiv braunroth, wurde durch *Eisenchlorid* fast schwarz gefärbt, durch *Bleizucker* mit fast völliger Entfärbung stark gefällt und durch *essigsaures Uranoxyd* flockig braun gefällt, wobei die Flüssigkeit ganz intensiv roth blieb.

Das *Decoct* der Honduras-Sarsaparilla war dagegen hellbraun, viel weniger intensiv im Geruch und Geschmack; es veränderte sich durch *Eisenchlorid* kaum, gab mit *Bleizucker* einen starken Niederschlag, wobei aber die Flüssigkeit braun gefärbt blieb und mit *essigsaurem Uranoxyd* keine merkliche Veränderung.

Auch darin liegen offenbar wesentliche Verschiedenheiten angedeutet, welche gleichwie jene genauer erforscht zu werden verdienen. In medicinischer Beziehung steht diese Erforschung bereits in Aussicht, indem in dem grossen Militärhospitale in Petersburg nach Trapp Versuche über die ungleiche Wirksamkeit im Gange sind, deren Resultate mitgetheilt werden sollen.

Orontiaceae. Orontiaceen.

Acorus Calamus. In dem ungeschälten Wurzelstock (der sogenannten Kalmuswurzel) dieser Pflanze hat Faust (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 214) einen amorphen Bitterstoff gefunden und *Acorin* genannt. Zur Bereitung desselben werden die Wurzelstöcke wiederholt mit Wasser ausgekocht, die vermischten und geklärten Abkochungen so weit verdunstet, dass das Extract eben so viel im Gewicht beträgt als die angewandten Wurzelstöcke, dann dasselbe mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, die sich dadurch ausscheidenden gleichgültigen Stoffe abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizucker und darauf mit Bleiessig völlig ausgefällt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und das Filtrat auf $1/5$ seines Gewichts verdunstet. Das rückständige Liquidum wird nun mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit seinem halben Volum Aether schüttelnd ausgezogen. Werden dann diese Aetherauszüge vermischt und der Aether davon abgedunstet, so bleibt das Acorin zurück, und 5 Pfund (frische?) Wurzelstöcke liefern davon nur 1 Drachma.

Dieses Acorin bildet eine honiggelbe, weiche und harzartige Masse, welche den aromatisch-bittern Geschmack des Kalmus im ausgezeichneten Grade besitzt. Alle Versuche (z. B. monatelanges Stehen über Schwefelsäure, wochenlanges Erhitzen auf +100°, oft wiederholtes Auflösen in Aether und Wiederausfällen mit Benzin)

zur Erzielung eines festen und namentlich krystallisirten Zustandes waren vergeblich, es blieb immer eine weiche klebrige Masse, die bei +120° wohl etwas fester, zugleich aber auch zersetzt und dunkel gefärbt wurde.

Das weiche Acorin löst sich leicht in Aether und Alkohol; wird aus dem ersteren durch Benzol und aus dem letzteren durch Wasser wieder abgeschieden. Die Lösung in Alkohol färbt geröthetes Lackmuspapier schwach blau. Salzsäure löst es schwierig aber vollständig auf, ohne die Säure zu neutralisiren. Die Lösung in Salzsäure reducirt aus den Chloriden von Platin und Gold langsam diese Metalle; wird auch durch Phosphormolybdänsäure gefällt, worauf die Molybdänsäure aber bald reducirt wird. Das Acorin wird ferner durch Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid und durch Jodwasser gefällt, durch das letztere Kermes-farbig. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt es Ammoniak und es enthält daher Stickstoff. Aus der Fehling'schen Kupferlösung reducirt es Kupferoxydul, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Zucker und in einen ebenfalls harzigen und stickstoffhaltigen Körper, und durch Kochen mit Barytwasser liefert es ebenfalls Zucker und eine harzige Masse. Das Acorin ist demnach ein stickstoffhaltiges Glucosid.

Abietinae. Abietineen.

Pinus silvestris. Der Lairitz'schen Fabrik von *Waldwollwaaren* (Jahresb. für 1852, S. 35) in Remda bei Rudolstadt hat Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland. VI, 657) einen Besuch gemacht und eine anziehende Schilderung derselben mitgetheilt, worauf ich hier hinweise.

In den Jahresberichten 1864, S. 30 und 1865, S. 19 habe ich ferner die Resultate mitgetheilt, zu welchen Maly bei der Untersuchung der Harze in und von Abietineen und insbesondere des *amerikanischen Colophons* von

Pinus Taeda? P. strobus? P. palustris? gekommen war. Es folgte daraus zunächst, dass dieses Colophon fast ganz aus einer bis dahin noch nicht richtig erkannten Harzsäure besteht, welche er

Abietinsäure genannt hat und nach der Formel $C^{44}H^{64}O^{5}$ zusammengesetzt fand, dass ferner diese Abietinsäure sowohl in dem geschmolzenen klaren amerikanischen Colophon, als auch in dem aus den noch fraglichen Abietineen fliessenden klaren Balsam (Terpenthin) als wasserfreies und amorphes Anhydrid vorkomme und sich in dieser Form erhalte, wenn man sie völlig vom Verkehr mit Wasser abschliesse, dass sie aber dasselbe, wenn sie damit irgendwie in Berührung komme, somit auch aus der Luft aufnehme und sich damit in ein weisses krystallisirbares Hydrat verwandele und endlich dass diese Abietinsäure auch sowohl in den Balsamen von Pinus Abies, Larix europaea und wahrscheinlich allen Abietineen, ls auch in den daraus gewonnenen Harzmassen dieselbe Rolle

spiele, in Folge dessen wir nun die bis dahin angenommenen Harzsäuren: *Sylvinsäure*, *Pininsäure* und wahrscheinlich auch *Pimarsäure*, als nicht richtig erkannt zu streichen und in der Abietinsäure aufgehen zu lassen hatten.

Ueber diese interessanten Resultate hat nun auch Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1867, S. 157 bis 160; 165 bis 169 und 173 bis 178) eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen angestellt und er hat sie dabei zum Theil als richtig, zum Theil aber auch noch nicht völlig stichhaltig befunden. Richtig fand er zunächst die Angaben über das amerikanische Colophon und die Verwandlung der darin als Hauptsache vorkommenden Abietinsäure mit Wasser zu einem weissen krystallisirten Hydrat; richtig fand er ferner die Angaben über die klaren Balsamtropfen (dass sie nämlich beim völligen Abschluss von Wasser oder feuchter Luft völlig klar bleiben, aber trübe werden, wenn sie irgendwie Wasser aufzunehmen Gelegenheit haben) bei Pinus silvestris, P. Pinaster, Picea vulgaris und Abies pectinata. Dagegen fand er, dass die klaren Harzsäfte von Abies balsamea und Ab. canadensis sowohl in der Luft, wie solches auch schon bekannt ist, als auch bei monatelanger Berührung mit flüssigem Wasser nicht so trübe und krystallinisch werden. Flückiger hat ferner gefunden, dass die *Pimarsäure* von Pinus Pinaster (P. maritima) bestimmt von der Abietinsäure verschieden ist und dass die Harzsäure von Pinus silvestris, Picea vulgaris und Abies pectinata sich ebenfalls wenigstens dadurch von derselben unterscheiden, dass sie in einer anderen Form krystallisiren. Durch diese Beobachtungen beschränkt sich mithin die volle Richtigkeit der Angaben von Maly bis auf Weiteres nur auf das amerikanische Colophon, so dass wir Sylvinsäure, Pininsäure und Pimarsäure noch nicht in Maly's Abietinsäure aufgehen lassen dürfen. Analysen hat Flückiger jedoch weder von diesen Harzsäuren noch von der Abietinsäure gemacht, wodurch natürlich eine endgültige Entscheidung allein nur erreicht werden kann. Dagegen hat er die folgende bessere Bereitungsweise der Abietinsäure ermittelt und mitgetheilt:

Das amerikanische Colophonium wird nur gröblich gepulvert, mit der doppelten Gewichtsmenge 70 volumprocentigen Alkohol übergossen und unter häufigem Durchschütteln einige Stunden lang auf +50 bis 60° erwärmt gehalten. Hat man dabei ein Zusammenbacken des Harzpulvers vermieden, so wird es bald sandig und dann kann unbedenklich die Temperatur erhöht werden, da mit der fortschreitenden Krystallisation auch einerseits eine Erhöhung des Schmelzpunkts und anderseits eine Verminderung der Löslichkeit verbunden ist. Wenn sich dann das erzeugte Krystallpulver unter einem Mikroskop als völlig frei von beigemengten amorphen Colophon-Partikelchen zeigt, wird die Alkoholflüssigkeit davon abund, da sie nur wenig und nur schwierig auskrystallisirbare Abietinsäure aufgelöst enthält, weggegossen. Das Krystallpulver beträgt nun 90 Proc. von dem Colophon und ist unreine Abietinsäure, von welcher dann 70 Proc. völlig rein und schön krystalli-

sirt erhalten werden, wenn man sie in der 3fachen Menge eines 75 volumprocentigen Alkohols in der Siedhitze auflöst und erkalten lässt. Die dabei in dem Alkohol aufgelöst bleibende Abietinsäure kann wegen der fremden Beimischungen wohl noch nach weiteren Verdunsten ausgeschieden, aber nicht gut rein und schön erhalten werden.

Die reine Abietinsäure bildet bis zu 5 Millimeter lange, meist sehr eigenthümliche dreieckige Blättchen, deren spitzer Winkel 45° misst. An der Basis sind die Winkel selten ausgebildet, weil hier die Blättchen aufsitzen. Die Krystallform scheint dieselbe zu seyn, wie die, welche Siewert für die von ihm untersuchte Sylvinsäure angibt. Die Abietinsäure erweicht bei +120, ist aber erst bei +150° völlig flüssig, woraus folgt, dass auf einem Schmelzpunkt der Abietinsäure und der Harzsäuren überhaupt kein grosser Werth ruht.

Als dann Flückiger durch Auflösen in der 7fachen Menge eines 70 volumprocentigen Weingeists und Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung aus der Abietinsäure die von Maly als Verwandlungsproduct davon aufgestellte Sylvinsäure $= C^{40}H^{60}O^{4}$ hervorzubringen suchte, bekam er diese Säure nicht, sondern es schied sich schon beim Einleiten des Salzsäuregases ein weisser Körper ab, der von der Abietinsäure 70 Proc. betrug und welcher mit derselben wieder völlig identisch war; in der Flüssigkeit hatte sich kein Zucker erzeugt, aber dieselbe roch angenehm und anisartig. Dagegen bekam er aus der Abietinsäure durch Digeriren mit der 3fachen Menge einer Mischung von 8 Theilen verdünnter Schwefelsäure (von 1,11 spec. Gw.) mit 21 Theilen Weingeist von 0,84 spec. Gewicht eine ganz anders krystallisirende Harzsäure, die er als Laurent's

Pimarsäure $= C^{40}H^{60}O^{4}$ anzusehen geneigt zu sein scheint. Dieser Harzsäure widmete er daher noch eine besondere Aufmerksamkeit, indem er sie aus dem französischen Galipot (der bekanntlich von P. Pinaster gewonnen wird, massenhaft in unsern Handel kommt und als Resina alba verwandt wird) nach völligem Austrocknen auf einem Wasserbade in derselben Weise, wie die Abietinsäure aus dem amerikanischen Colophon, aber nicht mit der 3-, sondern nur 2fachen Menge 70 volumprocentigen Weingeistes darzustellen suchte.

Inzwischen zeigt schon der ausgetrocknete Galipot sehr auffallende Verschiedenheiten von dem amerikanischen Colophonium; denn unter einem Mikroskop erkennt man schon, dass ein grosser Theil davon bereits krystallisirt ist und zwar in rechtwinkligen langen Täfelchen, welche weder den dreieckigen Krystallen der Abietinsäure noch den krummflächigen Krystallen der Harzsäuren von deutschen Abietineen ähnlich erscheinen. Niemals kommen bei der aus dem Galipot erhaltenen Pimarsäure die dünnen, mit zunehmender Reinheit immer isolirter auftretenden dreieckigen Tafeln der Abietinsaure vor, sondern die rechtwinklichen Tafeln der Pimarsäure gruppiren sich selbst bei grösster Reinheit immer zu an-

sehnlichen dichten Warzen, wie sie in Lösungen von der Abietinsäure niemals erscheinen. Ferner ist die Löslichkeit der Abietinsäure und Pimarsäure in Weingeist eine sehr verschiedene; denn als er beide Säuren im Ueberschuss zuerst bei +40° anhaltend schüttelnd mit Weingeist behandelte und dann noch unter öfterem Durchschütteln ein Paar Tage lang bei 12° stehen liess, enthielt der abgegossene Alkohol von der Abietinsäure 12,89 und der von der Pimarsäure nur 9,25 Procent aufgelöst. Zur Lösung bedarf also 1 Theil Abietinsäure 6,7 und 1 Theil Pimarsäure dagegen 9,8 Theile Alkohol. Wird endlich die Lösung der Pimarsäure in Alkohol rasch verdunstet, so scheiden sich Krystalle ab, während die Lösung der Abietinsäure dabei einen amorphen Harzklumpen ausscheidet.

Aus dem Galipot hat Flückiger keine wahre Abietinsäure erhalten können, und nach allen diesen Erfahrungen glaubt Flückiger annehmen zu dürfen, dass dieselbe nur dem amerikanischen Colophon angehört, aber weder dem Galipot noch den Fichtenharzen unserer Abietineen.

Wegen der abweichenden Eigenschaften der Pimarsäure fand Flückiger auch die ursprüngliche Bereitungsweise derselben aus Galipot von Laurent einfacher und zweckmässiger, indem man denselben mit 70procentigem Alkohol kalt auszieht und den zurückbleibenden bereits krystallisirten Theil davon mit Alkohol umkrystallisirt, wenn man auch auf diese Weise weniger erhält.

Ob nun aber die hier nachgewiesene Verschiedenheit der Harzsäuren von Abietineen auch immer in einer ungleichen elementaren Zusammensetzung derselben mit begründet ist, oder ob sie nur isomerische Modificationen von einander sind oder sonst mit einander im genetischen Zusammenhange stehen, so scheinen Ref. zur Aufklärung noch viele Versuche und Analysen übrig geblieben zu seyn, denn wenn auch einmal diese Zeitfragen mit den speciell erwähnten Harzsäuren ins Klare gekommen sein sollten, so ist damit doch lange noch nicht unsere Kenntniss von den Harzmassen erschöpft, welche wir von Abietineen so massenhaft gebrauchen, weil sie offenbar auch noch andere Bestandtheile enthalten.

In meinen Referaten habe ich ferner darauf hingewiesen, dass die Erzeugung der Abietinsäure in Folge der von Maly dafür gefundenen Zusammensetzung sich nicht so einfach aus den sie begleitenden Terebenen (welche bekanntlich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^{20}H^{32}$ sind) hergeleitet werden könne, wie solches früher mit der Sylvinsäure, Pininsäure und Pimarsäure nach den dafür gefundenen Formeln der Fall war. Auch Flückiger erwähnt dieser Schwierigkeit und er erblickt in den Resultaten von Maly einen neuen Beleg dafür, dass die natürlichen Abietineen-Harze nicht aus den Terebenen ihren Ursprung nehmen, um so mehr, da es noch nicht geglückt sey, die Harze wieder in ihre Terebene zurückzuführen. Lassen wir sie nun mit Karsten, Wigand, Wiesner etc. (Jahresb. für 1865 S. 7) aus Zellstoff oder Stärke oder Gerbsäure sich erzeugen, so ist allerdings jene Schwie-

rigkeit beseitigt, aber eine andere dafür hervorgerufen, welche in der Ermittelung besteht, wie sie sich daraus erzeugen. Auch müssen dann die Harze, welche wir aus den Terebenen (z. B. im Terpenthinöl) ausserhalb der lebenden Bäume entstehen sehen, eine andere Bedeutung haben, wie die natürlichen Harze, und durch deren Beimischung die Untersuchungen der officinellen Harzmassen von Abietineen und anderen Bäumen noch complicirter und schwieriger werden. (Vergl. weiter unten den Artikel „Copaifera").

Pix burgundica. In Folge der sehr verschiedenen Angaben über die Abstammung und Beschaffenheit des sogenannten *Burgundischen Pechs* und der bekanntlich so verschiedenen Harzmassen, welche dafür im Handel ausgegeben und sorgenlos in Anwendung gebracht werden, hat Hanbury (Pharmac. Journal and Transact. 2 Ser. IX, 163) die Frage sicher zu entscheiden gesucht, was dieses Pech in seiner ursprünglichen Bedeutung eigentlich sey, und wie man dasselbe von anderen Harzmassen unterscheiden könne, und er ist dabei zu der gewiss richtigen Entscheidung gekommen, dass es das geschmolzene und colirte Harz von

Picea vulgaris (Abies excelsa. Pinus Abies) betrifft, welches auch ich in meinem „Handbuche der Pharmacognosie 5. Aufl. S. 204" dafür erklärt habe. Grosse Massen werden davon in Finnland gewonnen, eine feine Sorte auch in Baden (bei Oberkirch) und in Oesterreich (bei Mödling), aber nicht in der Schweiz etc.

Das *echte Burgundische Pech* ist matt gelbbraun, auf dem Bruch glänzend, muschlig, durchscheinend; einige Proben enthalten auch viel Wasser, sind daher undurchsichtig, ausserdem mattgrau gefärbt und müssen für den Gebrauch geschmolzen und von Unreinigkeiten abcolirt werden. Es riecht eigenthümlich aromatisch und löst sich kalt nicht völlig in Alkohol von 0,838 spec. Gewicht, indem dabei eine kleine Menge von weissen Flocken zurückbleibt. Eben so löst es sich auch in seiner doppelten Gewichtsmenge Acidum aceticum glaciale bis auf wenige Flocken auf.

Das *falsche Burgundische Pech* ist dagegen gewöhnlich viel glänzender, riecht schwach und unangenehm gewürzhaft, löst sich viel weniger in Alkohol von 0,838 und bildet mit Eisessig eine trübe Mischung, die sich nachher in 2 Schichten theilt, wovon die obere dick und ölig flüssig und die untere hell und dünnflüssig ist.

Balsamifluae. Balsambäume.

Liquidambar orientale. Bekanntlich enthält der flüssige Storax ein sehr lieblich riechendes

Styrol genanntes Oel, welches sich durch eine gewisse Erhitzung polymerisch in das ganz starre *Metastyrol* verwandelt (Jahresb. für 1845 S. 34), und liefert der zimmetsaure Baryt bei der trocknen Destillation ein flüssiges Oel, welches

Cinnamen genannt worden ist, dieselbe Zusammensetzung wie das Styrol $= C^{16}H^{16}$ hat und demselben auch in den Eigenschaften so ähnlich ist, um kaum eine andere Verschiedenheit von dem

Styrol anführen zu können, als die, dass es schwieriger und unvollständiger in eine feste polymerische Modification übergeht. Da nun einige Chemiker diese Differenz nicht gelten lassen wollen und demnach Styrol und Cinnamen als völlig identisch betrachten, so hat Berthelot (Compt. rend. LXIII, 518) weiter gehende Versuche angestellt, um diese Frage sicher zu entscheiden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass sie wirklich gleich zusammengesetzt sind, dass sie aber nur als isomerische Modificationen zu betrachten sind und zwar in Folge von Verschiedenheiten, wie sie häufig bei gleich zusammengesetzten organischen Körpern beobachtet werden, je nachdem sie natürlich erzeugt oder künstlich hervorgebracht worden sind, nämlich:

Das natürliche Styrol zeigt bestimmt eine ungleich grössere Neigung, durch Wärme in eine feste polymerische Modification überzugehen, wie das Cinnamen.

Das Styrol besitzt ein gewisses Rotationsvermögen, dagegen das Cinnamen nicht.

Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt das Styrol so viel mehr Wärme als das Cinnamen, dass sich das Verhältniss mit 4 zu 3 ausdrücken lässt.

Cannabineae. Cannabineen.

Humulus Lupulus. Im Jahresberichte für 1857, S. 29, habe ich eine Methode zur Prüfung des *Hopfens* auf das bekannte Schwefeln desselben nach Fordos und Gelis angegeben, welche darin besteht, dass man den Hopfen dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff aussetzt, der sich dann mit der nachzuweisenden schwefligen Säure in Wasser und in Schwefelwasserstoffgas umsetzt, welches letztere man dann auffängt und feststellt. Wimmel (Dingl. Polyt. Journal CLXXX, 167) findet es zweckmässiger, die schweflige Säure durch Erhitzen des verdächtigen Hopfens mit verdünnter Salzsäure unverändert auszutreiben und in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid einzuleiten, aus der sich dann Calomel niederschlägt, während in derselben Schwefelsäure gebildet wird (ist es nicht angenehmer, die schweflige Säure in Wasser aufzufangen, dieses mit Chlorbarium und darauf mit Chlorwasser zu versetzen, um hierdurch schwefelsauren Baryt als Nachweis zu erhalten?).

Vorwerk (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVII, 30) hat Wimmel's Verfahren wiederholt beim geschwefelten Hopfen angewandt und es zuverlässiger befunden, als alle bisher dazu vorgeschlagenen Prüfungsweisen.

Dasselbe Verfahren kann man auch zur Erkennung des Schwefelns von Kleesamen und andern vegetabilischen Substanzen anwenden.

Polygoneae. Polygoneen.

Rheum. Ueber die Bestandtheile der *Rhabarber* ist unter Dragendorff's Mitwirkung von Kubly (Pharmac. Zeitschrift für Russ-

land VI, 603—627) eine eben so mühsame als gründliche chemische Untersuchung unternommen, aber noch nicht vollendet worden, und theilt derselbe daher jetzt vorläufig die interessanten und aufklärenden Resultate mit, welche er bereits gewonnen hat, um später die Erfolge einer bis zur Erschöpfung getriebenen Bearbeitung daran zu knüpfen. Bis zur Gegenwart hat er daraus die folgenden Stoffe

Chrysophan, Chrysophansäure, Zucker, Fett,
Phäoretin, Rheumgerbsäure, Rheumsäure,

und einen *farblose Krystalle* bildenden Körper von noch unbestimmter Bedeutung völlig isolirt und chemisch characterisirt. Darunter befindet sich aber der eigentlich wirksame (Purgiren bewirkende) Bestandtheil noch nicht. Die bisher als solchen nach Schroff dafür angesehene Chrysophansäure ist es eben so wenig, wie der neu entdeckte Chrysophan und das Phäoretin, während die Rheumgerbsäure offenbar der tonisch wirkende Bestandtheil der Rhabarber ist.

Zur Isolirung der erwähnten Stoffe nach einander gibt Kubly das folgende Verfahren an:

Man lässt die gröblich zerkleinerte Rhabarber mit der 6fachen Menge Wasser in einem bedeckten Glasgefässe unter häufigem Durchrühren 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur maceriren, colirt, behandelt den Rückstand nochmals mit der 5fachen Menge Wasser 12 Stunden lang bei +50—60°, colirt wieder und presst den Rückstand aus. Beide Auszüge werden vermischt, durch Sedimentiren, Decanthiren und Abfiltriren des Bodensatzes geklärt, im Lenz'schen Vacuum-Apparate bis zum halbflüssigen Extract verdunstet und dieses mit absolutem Alkohol eben so behandelt, wie im vorigen Jahresberichte S. 149, für das Extract aus Sennesblättern angegeben worden ist (also zuerst mit dem gleichen Volum absolutem Alkohol gehörig durchgeschüttelt, das dadurch Ausgeschiedene abfiltrirt, das Filtrat so lange mit absolutem Alkohol versetzt, bis dadurch nichts mehr gefüllt wird, und das nun nochmals Ausgeschiedene, welches den wirksamen Bestandtheil der Rhabarber einschliesst, wieder abfiltrirt). Die Erforschung der so nach einander erhaltenen Ausscheidungen soll den Gegenstand der angekündigten zweiten Abhandlung über die Bestandtheile der Rhabarber bilden, während sich die mitgetheilte mit den Bestandtheilen in der abfiltrirten Alkohol-Flüssigkeit erschöpfend beschäftigt, also mit den oben angeführten Stoffen, welche auf folgende Weise daraus erhalten werden:

Von 1 Pfund Rhabarber wird sie 5 bis 6 Pfund betragen. Man destillirt den Alkohol davon ab, bis die rückständige Flüssigkeit (von dem einen Pfund Rhabarber) nur noch 6 bis 7 Unzen beträgt, filtrirt eine sehr geringe Menge von Chrysophansäure, die sich dabei ausgeschieden haben kann, ab, und setzt nach dem Vermischen mit einem gleichen Volum Alkohol 5 bis 6 Unzen Aether hinzu. Beim Durchschütteln scheidet sich dann ein vorher noch nicht mit ausgefällter Rest des wirksamen Bestandtheils und zu-

gleich ein grosser Theil des Zuckers aus, die man abfiltrirt. Von dem Filtrat wird der Alkohol und Aether wieder abdestillirt, das rückständige, dunkelbraune und herbe schmeckende Liquidum mit mehr Wasser verdünnt und ruhig gestellt, wobei es sich zuerst orangefarbig trübt und dann einen dunkelbraunen Niederschlag absetzt, der aus Phäoretin und Rheumgerbsäure besteht und den man abfiltrirt. Setzt man nun zu diesem Filtrat essigsaures Bleioxyd im Ueberschuss, so erhält man einen reichlichen gelben Niederschlag, während die Flüssigkeit orangefarbig bleibt. Man filtrirt und behandelt den *Niederschlag* und das *Filtrat* in folgender Art getrennt:

a) Der *Niederschlag* wird 2 Mal mit Wasser und darauf 1—2 Mal mit starkem Alkohol ausgekocht und nun mit Wasser völlig ausgewaschen. Die Auszüge mit Wasser fügt man dem orangefarbigen Filtrat bei, und so auch den Auszug mit Alkohol, aber erst dann, wenn man ihn verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtrirt hat. Der Niederschlag ist nach dieser Behandlung grauweiss und zwar ein Gemisch der Verbindungen von Rheumgerbsäure und von Phäoretin mit Bleioxyd. Man rührt ihn mit Wasser an, leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung hinein, filtrirt, wäscht den Niederschlag vollständig nach, verdunstet bis zur Syrupconsistenz und lässt das dicke Liquidum auf einem flachen Teller im luftleeren Raume über Schwefelsäure völlig austrocknen, worauf der Rückstand die *Rheumgerbsäure* rerepräsentirt. Das auf dem Filtrum gebliebene Schwefelblei enthält das Phäoretin etc. beigemischt. Dasselbe wird getrocknet, mit heissem 80procentigen Alkohol ausgezogen, noch heiss filtrirt und das Filtrat erkalten gelassen, wobei etwas Schwefel auskrystallisirt, den man entfernt. Der Auszug wird nun verdunstet, wobei noch etwas Schwefel daraus anschiesst, den man wieder entfernt, um die Flüssigkeit endlich fast bis zur Trockne zu bringen, wobei das *Phäoretin* zurückbleibt, was man dann noch bis zur Geschmacklosigkeit mit Wasser knetend auszuziehen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure völlig auszutrocknen hat.

b) Das orangefarbige *Filtrat* wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sich alles Blei daraus niedergeschlagen hat und die Flüssigkeit fast völlig farblos geworden ist. Sollte sie dann noch gelb seyn, so muss man mehr Bleizucker zusetzen und diesen weiter durch Schwefelwasserstoff ausfällen. Mit dem Schwefelblei ist dann der Chrysophan, die Chrysophansäure, das Fett und der farblose Krystalle bildende Körper niedergeschlagen, auch hängt ihm hartnäckig noch Zucker an, der jedoch meist in der Flüssigkeit aufgelöst geblieben ist. Daher wird das mit jenen Körpern gemengte Schwefelblei abfiltrirt, mit Wasser anhaltend und bis zum völligen Ausziehen des Zuckers gewaschen (wobei unvermeidlich auch eine geringe Menge von dem Chrysophan ausgezogen wird). Dann wird das Schwefelblei mit starkem Alkohol so oft wiederholt ausgekocht, als er sich noch färbt. Die Auszüge mit Alkohol werden vermischt, von den beim Erkalten sich ausscheidenden Schwefelkrystallen be-

freit, der Alkohol grossen Theils davon abdestillirt, erkalten gelassen und mit etwas Wasser verdünnt, wobei sich namentlich bei dem Verdünnen gelbe Flocken ausscheiden, welche ein Gemenge von *Chrysophansäure* und *Fett* betreffen, die man abfiltrirt. Wird nun das Filtrat bei +70° bis 80° verdunsten gelassen, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, die vorzugsweise aus langen, spröden und tief orangefarbigen mikroskopischen Prismen, welche der *Chrysophan* sind, und wenigen fast farblosen mikroskopischen Prismen, die den *farblose Krystalle bildende Körper* betreffen, besteht. Zur Trennung derselben übergiesst man nun die krystallinische Masse mit Wasser und setzt einige Tropfen Alkohol hinzu, bis sich gerade der Chrysophan aufgelöst hat; dabei bleiben jene fast schon farblosen Krystalle zurück, die man abfiltrirt. Setzt dann das rothbraune Filtrat beim Abdunsten nichts Krystallinisches mehr ab und löst sich der daraus nach dem Verdunsten zurückbleibende Chrysophan in wenig Wasser mit einigen Tropfen Alkohol völlig klar auf, so ist er völlig rein. Die ausgeschiedenen fast farblosen Krystalle werden völlig rein und farblos, wenn man sie mit Ammoniakhaltigem Wasser digerirt, in heissem Wasser löst, die Lösung noch heiss filtrirt und krystallisiren lässt. Von den so erhaltenen Bestandtheilen gibt Kubly nun folgende specielle Verhältnisse an: der

1. *Chrysophan* bildet nach dem Trocknen im luftleeren Raume und Zerreiben ein dem Goldschwefel ähnlich aussehendes orangefarbiges Pulver, welches rein bitter schmeckt. Er ist in Aether unlöslich, aber auflöslich in Wasser und in Alkohol, in dem letzteren leichter, wenn er verdünnt ist, als wie im starken. Uebergiesst man den Chrysophan mit kaltem Wasser, so bindet er zunächst Wasser und färbt sich dadurch braun, dann löst er sich beim Umschütteln oder auf Zusatz von mehr Wasser allmälig vollständig klar und mit gelber Farbe auf. In heissem oder auch nur warmem Wasser löst sich der Chrysophan sehr leicht auf, die Lösung in dem warmen Wasser ist orangefarbig und setzt beim Erkalten einen Theil des wasserhaltigen und dadurch braunen Chrysophans wieder ab. Von Alkalien wird der Chrysophan mit schön rother Farbe aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother ins Bräunliche sich ziehender Farbe auf und Wasser scheidet aus der Lösung grüne Flocken ab. Der Chrysophan schmilzt bei +145° und darüber zersetzt er sich mit reichlicher Entwickelung von gelben Dämpfen.

Die Lösung des Chrysophans in Wasser zeigt ferner folgende Reactionen: *Blaues Lackmuspapier* wird dadurch entfärbt; *salpetersaures Silberoxyd* bewirkt keine Fällung, aber beim Erhitzen scheidet sich reducirtes Silber ab; *Bleizucker* gibt einen flockigen gelben, in Essigsäure ungemein leicht löslichen Niederschlag, sowohl in dieser wie in der Lösung mit Alkohol; *Eisenchlorid* färbt die Lösung bräunlich; Gerbsäure verändert die Lösung nicht; *Metallsalze* geben auf Zusatz von Ammoniak rothe flockige Nieder-

schläge; sie verhindert die Fällung von Kupferoxyd durch Alkali, reducirt aber dasselbe beim Kochen nicht.

Bei den wiederholten Elementar-Analysen wurden Zahlen-Resultate erhalten, welche unter sich und mit der von Kubly danach berechneten Formel $C^{32}H^{36}O^{16}$ wohl übereinstimmen.

Der Chrysophan ist ein Glucosid, und er spaltet sich, wenn man seine Lösung in Wasser mit Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, in Zucker und in

2. *Chrysophansäure* $= C^{20}H^{16}O^{6}$, bei deren Erzeugung die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser assimilirt werden =

$$\left.\begin{matrix} C^{32}H^{36}O^{16} \\ 2\dot{H} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16}O^{6} \\ 2C^{6}H^{12}O^{6} \end{matrix}\right.$$

und während der Zucker in der sich entfärbenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt, scheidet sich die Chrysophansäure in Gestalt von gelben Flocken aus, welche dann auch alle Eigenschaften besitzen, wie sie Schlossberger & Döpping, Rochleder & Heldt und Pilz (Jahresb. für 1862 S. 24) von der Chrysophansäure ermittelt haben, nur schliesst sie auf diesem Wege erhalten eine kleine Menge von einem braunen Harz ein, und untersucht Kubly daher die Frage, ob dasselbe nicht das in der Rhabarber vorkommende Phäoretin seyn und die Spaltung des Chrysophans daher vielleicht nach der Gleichung

$$2C^{32}H^{36}O^{16} = \left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16}O^{6} \text{ — Chrysophansäure} \\ C^{32}H^{32}O^{14} \text{ — Phäoretin} \\ 2C^{6}H^{12}O^{6} \text{ — Zucker} \end{matrix}\right.$$

vor sich gegangen seyn könnte, womit zugleich die Entstehung des Phäoretins in der Rhabarber seine Erklärung finden würde. Allein für diesen Process war die beigemischte Menge von dem braunen Harz viel zu geringe und hätte, wenn derselbe stattfände, das Gemisch desselben mit der Chrysophansäure etwa 70 Proc. betragen müssen, während Kubly nur 46,2 Proc. davon bekam, welche Quantität nicht einmal ganz der Chrysophansäure nach dem ersten einfachen Process allein entspricht, indem nach diesem 52,07 Procent hätten erhalten werden müssen. Da nun das der Chrysophansäure beigemengt gefundene braune Harz so wenig betrug, um damit nicht einmal die Identität desselben mit dem Phäoretin nachweisen zu können und da dasselbe auch nicht dem angewandten Chrysophan als Verunreinigung beigemischt gewesen war, so folgert Kubly gewiss ganz richtig, dass es ein secundäres Erzeugniss betreffe, sey es nun direct aus dem Chrysophan, sey es aus der bereits abgespaltenen Chrysophansäure oder aus dem Zucker, und dass das Phäoretin in der Rhabarber auf andere Weise entstanden seyn müsse.

Fertig gebildet hat Kubly die Chrysophansäure immer nur in sehr geringer Menge angetroffen und stets zugleich mit etwas Fett gemengt erhalten, so dass er nur mit dem Gemisch einige Reactionen anzustellen im Stande war, welche Chrysophansäure und Fett kennzeichnen und namentlich von der ersteren genügend bekannt

sind. Anfänglich hielt Kubly dieses Gemisch für das *Erythroretin* von Schlossberger & Döpping (Jahresb. für 1844 S. 33); aber wenn dieser Körper überhaupt in der Rhabarber existirt, so hofft er ihn unter den in Alkohol unlöslichen Bestandtheilen der Rhabarber aufzufinden, da er unter den darin löslichen Stoffen nicht zu erkennen war. — Der

3. *Farblose Krystalle bildende Körper* hat noch keinen bestimmten Namen erhalten, weil die chemische Bedeutung desselben noch nicht festgestellt werden konnte, indem die eine Elementar-Analyse, welche die davon erhaltene Menge nur gestattete, ziemlich genau der Formel $C^{10}H^{12}O^4$ entsprechende Resultate gab, welche dem Cantharidin zukommt, der in Rede stehende Körper aber in seinen Eigenschaften sich davon so abweichend zeigt, dass er höchstens eine isomerische Modification davon seyn könnte.

Die Krystalle nämlich sind farblos, geschmacklos, unlöslich in Aether, kaum löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Die heiss gesättigte Lösung in Wasser reagirt völlig neutral, gibt mit Bleizucker einen weissen kleinflockigen Niederschlag, der beim Erhitzen verschwindet, aber beim Erkalten wieder erscheint; Eisenoxydsalze lassen die Lösung unverändert. Concentrirte Schwefelsäure löst sie fast ohne Färbung auf und Wasser scheidet sie in weissen Flocken daraus wieder ab. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen mit Zersetzung und Entwicklung von farblosen und geruchlosen Dämpfen. Sie lösen sich auch langsam in Kalilauge und Ammoniakliquor ohne Färbung auf und Salzsäure scheidet sie langsam daraus in Krystallen wieder ab. Am schönsten erhält man die Krystalle beim Verdunsten einer Lösung in heissem Wasser, wobei sie in weissen glänzenden Prismen erscheinen, während sie beim Verdunsten einer Lösung in Alkohol in Gestalt von Warzen zurückbleiben.

Schon früher ist bei den Untersuchungen der Rhabarber, wie z. B. von Brandes, eine farblose krystallinische Substanz bemerkt worden, die man aber für Gallussäure oder sauren gallussauren Kalk genommen hat, deren Eigenschaften aber nicht mit Kubly's Krystallen übereinstimmen. — Die

4. *Rheumgerbsäure* kommt reichlich in der Rhabarber vor und hat sich als eine eigenthümliche Gerbsäure herausgestellt, wie aus den folgenden Eigenschaften derselben in dem Zustande, in welchem sie nach der oben mitgetheilten Analyse erhalten wird, genügend hervorgeht:

Sie bildet ein gelblich braunes, nicht hygroskopisches Pulver, schmeckt herbe zusammenziehend, ist unlöslich in Aether, aber löslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, und eine Lösung in dem letzteren trübt sich beim Erkalten. Sie schmilzt beim Erhitzen in einer Glasröhre mit Entwickelung weisser Dämpfe (also wohl mit Zersetzung). Die Lösung dieser Gerbsäure ist braun, reagirt sauer, fällt die organischen Basen weiss und flockig, dagegen Eisenoxydsalz schwarzgrün und Bleizucker grauweiss; die Lösung von Eisenoxydulsalzen fällt sie weiss-

grau und der Niederschlag wird an der Luft langsam dunkelblau. Eben so fällt sie die Lösungen von anderen Metallsalzen, vom Leim und von Eiweiss, dagegen nicht *Brechweinstein* aus einer einigermassen verdünnten Lösung. Sie reducirt Gold- und Silbersalze schon in der Kälte. Von Alkalien und concentrirter Schwefelsäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst.

Vier mit der bei +110° getrockneten Rheumgerbsäure ausgeführte Elementar-Analysen ergaben Resultate, welche unter sich und mit der von Kubly danach berechneten Formel $C^{52}H^{52}O^{28}$ wohl übereinstimmen, und der weissgraue Niederschlag mit Bleizucker entsprach der Formel $\dot{P}b^{4}+C^{52}H^{52}O^{28}$.

Die Rheumgerbsäure ist ein Glucosid und wird ihre Lösung in Wasser mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so spaltet sie sich nach

$$\left.\frac{C^{52}H^{52}O^{28}}{2HO}\right\} = \left\{\frac{C^{40}H^{32}O^{18}}{2C^{6}H^{12}O^{6}}\right.$$

in Zucker und in Rheumsäure, wonach die Quantität des Zuckers 32,03 Procent betragen müsste, aber da Kubly ungefähr doppelt so viel, nämlich 64,17 Proc. bekam, so vermuthet er, dass der hier sich bildende Zucker doppelt so viel Kupfer aus der Fehling'schen Kupferlösung, womit die Bestimmung geschah, reduciren könne, wie Traubenzucker (von dem er daher in diesem Falle eine isomerische Modification seyn würde). Eigenthümlich würde somit diese Rheumgerbsäure insbesondere seyn durch ihre Unlöslichkeit in Aether, durch ihre Spaltung in diesen eigenthümlichen Zucker und in die gleich zu beschreibende eigenthümliche Rheumsäure, und daher glaubt Kubly auch annehmen zu dürfen, dass die Rhabarber keine Gallussäure enthalten könne. — Die

5. *Rheumsäure* $=C^{40}H^{32}O^{18}$ scheint auch, wenigstens partiell, in der Rhabarber fertig gebildet vorzukommen und in so weit darin auch aus der Rheumgerbsäure entstanden zu seyn.

Die Rheumsäure scheidet sich bei ihrer künstlichen Erzeugung aus der Rheumgerbsäure als ein schön rothes Pulver ab, welches rein adstringirend schmeckt, sich kaum in kaltem, aber in heissem Wasser und in Alkohol, dagegen nicht in Aether löst. Beim Erhitzen wird sie ohne vorheriges Schmelzen und mit Entwickelung von weissen Dämpfen zersetzt, aus welchen letzteren sich nichts Krystallinisches condensirt. Die Lösung der Rheumsäure in Wasser reagirt sauer, fällt Leim und organische Basen, Eisenoxydsalze dunkelblau, Eisenoxydulsalze grauweiss und an der Luft dunkelblau werdend, und Bleizucker bräunlich. Gold- und Silbersalze werden durch sie reducirt. — Das

6. *Phäoretin* ist eine dunkelbraune, glänzende Masse, zerrieben ein gelbbraunes, geschmackloses Pulver, was sich leicht in Alkohol und beim Erwärmen auch in Essigsäure, dagegen nicht in Wasser, Aether und Chloroform auflöst. Alkalien lösen es leicht und mit gesättigt rothbraunen Farbe, und Säuren scheiden es in gelben Flocken wieder ab. Es schmilzt beim Erhitzen mit Zer-

setzung und Entwickelung gelber, nach Rhabarber riechenden Dämpfen. Die Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker missfarbig gefällt, dagegen durch schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit einer dunkelrothbraunen Farbe auf und Wasser scheidet es anscheinend zersetzt in missfarbigen Flocken wieder ab, nicht in gelben, wie Schlossberger & Döpping angeben. 0,4 Grammen Phäoretin zeigten noch keine purgirende Wirkungen.

Bei der Elementar-Analyse bekam Kubly Resultate, welche mit der Formel $C^{32}H^{32}O^{14}$ übereinstimmen, welche also doppelt so gross ist wie die von Schlossberger & Döpping. Inzwischen glaubt Kubly schliessen zu dürfen, dass dieselben noch kein ganz reines Phäoretin in Händen gehabt hätten, theils wegen geringer Abweichungen in den Zahlen bei der Analyse und in den Eigenschaften, und theils wegen der Methode, nach welcher sie dasselbe darstellten. — Der

7. *Zucker* ist, wie er in der Rhabarber natürlich vorkommt, weder aus Wasser noch aus Alkohol krystallisirbar, aber er ist gährungsfähig und vermag Kupfer aus der Fehling'schen Lösung zu reduciren. Er kommt in der Rhabarber ziemlich reichlich und von den in Alkohol löslichen Bestandtheilen derselben am reichlichsten vor, und ist er darin wohl einem grossem Theil nach aus der Spaltung des Chrysophans und der Rheumgerbsäure hervorgegangen.

Alle hier neu aufgeführten und bis zur Erschöpfung von einander getrennten und characterisirten Körper betreffen somit den Theil der Rhabarber, welcher sich daraus in starkem Alkohol auflöst und welcher von derselben verhältnissmässig nur sehr wenig im Gewicht ausmacht. Die ungleich grössere Quantität beträgt unter denselben wiederum die *Rheumgerbsäure,* welche mit der mehr oder weniger daraus hervorgegangenen *Rheumsäure* zugleich auch als das tonisch Wirksame in der Rhabarber betrachtet werden muss. Die übrigen Bestandtheile darunter können wohl kaum als zu den Wirkungen der Rhabarber beitragend angesehen werden, theils wegen ihrer indifferenten Natur und theils wegen ihrer unbedeutenden Quantität. Von dem *Chrysophan* bekam Kubly z. B. nur 0,6 bis 0,7 Grammen aus 1 Pfund Kron- oder Canton-Rhabarber, von der daraus hervorgehenden *Chrysophansäure* und von dem in *farblosen Krystallen* auftretenden Körper noch viel geringere und daher nicht bestimmte Mengen, während sich das *Phäoretin* wohl in etwas grösserer Menge aber unwirksam zeigte und *Zucker* und *Fett* gewiss nicht als wirksame Bestandtheile angenommen werden können. Wegen der Chrysophansäure vergl. auch Jahresb. für 1866 S. 55. Ein besonderes

Emodin (Jahresb. für 1858 S. 16) hat Kubly bei dieser Untersuchung nicht aufzufinden vermocht, und die Annahme von Grothe (Jahresb. für 1861 S. 27, für 1865 S. 200 und für 1866 S. 149), dass es eine wasserhaltige Chrysophansäure sey, scheint

Kubly noch anzuzweifeln und glaubt er vielmehr, dass es ein Gemenge von Chrysophan und Chrysophansäure seyn könnte, weil er, wie in der oben vorangestellten Analyse angegeben worden ist, beim Verdunsten der Lösung des mit dem farblose Krystalle bildenden Körper noch gemengten Chrysophans lange, spröde und tief orangefarbige Prismen bekam, deren Ansehen und Verhalten mit den Angaben über das Emodin von Warren de la Rue und Müller wohl übereinstimmen. Inzwischen hofft Kubly dem Emodin, wenn es wirklich als eigenthümlich existiren sollte, noch unter den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen der Rhabarber zu begegnen.

Eine eben so gründliche und erschöpfende Analyse der in starkem Alkohol löslichen Bestandtheile der Rhabarber und deren Characterisirung, worauf Kubly fast ein ganzes Jahr verwandt hat, haben wir nun also von demselben auch über die nur in Wasser löslichen und die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Rhabarber, unter deren ersteren sich dann auch der wichtigste (Purgiren bewirkende) Bestandtheil derselben befinden wird, noch zu erwarten, und hoffe ich, dass ich schon im nächsten Jahresberichte Gelegenheit haben werde, darüber zu referiren und damit ein wahres Muster für Pflanzenanalysen zu beschliessen. Imgleichen kündigt Kubly an, dass er bei diesen seinen weiteren Forschungen auch den *Rumicin* und *Lapathin* genannten und in *Rumex*-Arten aufgestellten Körpern, welche bekanntlich nach Thann und Grothe (Jahresb. für 1861 S. 27) Chrysophansäure im unreinen Zustande gewesen sein sollen, eine aufklärende Nachprüfung widmen wolle.

Kubly hat mir freundlichst diesen ersten Theil seiner so verdienstlichen Arbeit über die Rhabarber in Separat-Abdruck zugesandt, wofür ich hiermit meinen besten Dank bezeuge.

Thymeleae. Thymeleen.

Daphne Mezereum. In Paris war darüber eine Verschiedenheit in den Ansichten entstanden, von welcher Daphne-Art die daselbst sogenannte *Ecorce de Garou* des dortigen Handels gewonnen werde. Guibourt (Journ. de Pharmacie et de Ch. 4 Ser. V, 34) hat diese Zeitfrage gründlich geprüft und sie dahin entschieden, dass sie die Rinde von *Daphne Gnidium* L. betreffe, aber nicht, wie mehrseitig behauptet worden, von Daphne Mezereum.

Laurineae. Laurineen.

Persea gratissima Gaertn. Die Fruchtkerne dieser in Brasilien und anderen Theilen von Südamerika einheimischen und Advogatobaum genannten Laurinee sind unter Wittstein's Leitung von Pribram (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 50) chemisch untersucht worden. Sie waren von R. Polly bei Puerto

Cabello in Venezuela gesammelt und in Folge einer irrigen Auffassung der Notiz von Palm (Jahresb. für 1862 S. 38) für die *Caba longa* gehalten und unter diesem Namen an B. Polly et C. in Hamburg gesandt worden, von welcher Firma sie dann Wittstein bekam und von der sie nun auch beliebig das Pfund für 23 Sgr. bezogen werden können. Unter Beihülfe der Münchener Botaniker stellte Wittstein dann die richtige Bedeutung dieser Sendung fest.

Das angenehm schmeckende, markige, nahrhafte und von den Eingebornen mit Gewürz und Salz versetzte, als Speise benutzte Fleisch der „Advogatobirnen" oder vegetabilisches Mark genannten Früchte dieser Laurinee war bereits durch Abfaulen oder Abfressen davon verloren gegangen und zeigten sich auch die davon noch übrigen Fruchtkerne nicht mehr ganz unverdorben. Die damit ausgeführte Untersuchung ergab die folgenden Bestandtheile nach Procenten:

Gelbes, weiches und leicht verseifbares Fett	7,0
Sprödes braunröthliches Harz	5,4
Stärke	10,0
Verhärtete Proteinsubstanz	11,0

und ausserdem ein *gelbes Harz*, eisengrünende *Gerbsäure*, *Gummi*, *Bitterstoff* und wenig weisses, stearoptenartiges *ätherisches Oel*, deren Menge nicht bestimmt wurde.

Der Bitterstoff war nicht rein zu erhalten. Die Kerne gaben endlich 2,34 Procent Asche, welche aus Salzen von Alkalien, Kalk und Talkerde mit 13 Proc. Phosphorsäure und 14 Proc. Kohlensäure bestand.

Die ganzen und noch unverdorbenen Advogatobirnen sind auch schon 1829 von Ricord-Madianna (Trommsd. Neues Journ. der Pharmacie XX, 2 S. 173) analysirt worden, welcher in dem markigen *Fleisch* fand:

Grünes Oel mit Chlorophyll und Laurin . .	4,3	Proc.
Süsses, aus Elain und Stearin bestehendes Oel	5,6	„
Stickstoffhaltige Materie	5,6	„
Gummi	5,6	„
Zucker, Essigsäure und Faser	1,29	„

und in den *Fruchtkernen* Stärke, Extractivstoff, Gallussäure, Faser und eine vegetabilische Seife (eine in Wasser lösliche und in Lösung beim Schütteln sehr schäumende, röthliche und bitterlichsüss schmeckende Masse).

Camphora officinarum. Ueber den *Campher* hat Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867, S. 301—305; 309—314 und 317—321) eine interessante Geschichte bearbeitet und mitgetheilt, welche bis ins nebelgraue Alterthum hinaufreicht oder, richtiger gesagt, davon ausgeht und bis auf unsere Zeit geführt ist. Auf diese sehr lesenswerthe Arbeit kann ich jedoch wegen ihres Umfangs und ihrer Unfähigkeit zu einem kürzeren Auszuge hier nur hinweisen.

Valerianeae. Valerianeen.

Valeriana officinalis. Nach einer langen Zeit kommt hier auch einmal wieder diese wichtige Arzneipflanze in Erinnerung, und zwar wegen einer wohl eben so häufigen als unbeachtet gebliebenen Verwechselung ihrer Wurzel mit der von der

Valeriana sambucifolia Mikan, während alle übrigen Verwechselungen wegen leichterer Erkennung und strenger Verfolgung immer seltener geworden sind. Diese Verwechselung ist selbst einem Guibourt entgangen, und die Pflanze, welche dieser in seiner „Histoire nat. des drogues simples; 4 Aufl. III, 64“ in Holzschnitt vorstellt, ist nur die Valer. sambucifolia, wonach sie dann auch Dorvault in seiner l'Officine unrichtig vorgestellt hat.

Timbal-Lagrave (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. III, 589) hat nämlich über die Valeriana officinalis eine Monographie geschrieben, worin als neu auf diese Verwechselung aufmerksam gemacht und folgende Beschreibung mitgetheilt wird (vergleichend mit der von der echten Wurzel, welche als zur Genüge bekannt ich hier weglasse):

Die Wurzel besitzt keinen Wurzelstock, sondern nur einen kurzen schuppigen Wurzelkopf, aus dem sich dunkelgraue und selbst schwärzliche, lange, dünne, gefurchte und brüchige Wurzelfasern entwickeln, welche selbst getrocknet nur schwach und wenig unangenehm riechen. Der *Stengel* der Pflanze ist 15 bis 20 Decimeter hoch, röhrig, gefurcht; die *Blätter* sind sämmtlich gefiedert, die 7—8 Fiederblättchen länglich lanzettförmig, das Endblättchen davon ist dreispaltig und alle gezähnt. Die sehr kleinen Blüthen bilden einen sehr dichten und grossen Corymbus. Die Pflanze blüht nur im July, wächst in feuchten Wäldern, an Wasserrändern etc., besonders in Böhmen, und erreicht oft eine bedeutende Grösse.

Synanthereae. Synanthereen.

Mikania Guaco. Bekanntlich ist diese neugranadaer Tussilaginee zuerst durch Mutis und nachher auch durch Humboldt als ein vorzügliches Mittel gegen Schlangenbisse bekannt geworden, und in europäischen Ländern gegen Wechselfieber, Rheumatismus, Gicht, Krämpfe, Syphilis und vor allem gegen Cholera in Gebrauch gezogen worden. Dass man aber hier zu keinem Resultate hat kommen können und das Mittel so gut wie ganz hat fallen lassen, wird Jedem leicht erklärlich seyn, der die unter dem Namen *Guaco* in den Handel gekommenen ganz verschiedenen Droguen aufmerksam verfolgt hat. Wohl selten mag sie die wahre Mikania Guaco gewesen seyn und was ich dafür gesehen habe, betraf meistens Wurzeln und dicke Stämme von Aristolochia-Arten, kurz alle Vegetabilien, welche im Auslande von Eingebornen *Guaco* genannt und gegen Schlangenbiss gebraucht werden. Auch kürzlich sind noch wieder Blätter aus Venezuela unter dem Namen Guaco in unseren

Handel gekommen, welche ich für die Blätter von der Aristolochia fragantissima Lambert halte, von der Howard in dem Artikel „Cinchona succirubra“ seiner „Nueva Quinologia“ bemerkt, dass sie als Parasit am Stamm und auf den Zweigen der Cinchona succirubra wuchere, und dass die Blätter derselben von den Indianern gegen Schlangenbiss gebraucht würden.

Guibourt (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VI, 81) hat nun sämmtliche Substanzen, welche ihm unter dem Namen *Guaco* begegnet und bekannt geworden sind, zusammengestellt und characterisirt. Bis auf Weiteres kann ich hier auf dessen ausführliche Abhandlung nur hinweisen.

Abgesehen übrigens von dem am Ende der Pharmacie unter den „Miscellen“ angeführten Gutachten über Liebig's künstliche Milch, ist diese Abhandlung die letzte, Anfangs August 1867 gedruckte, pharmacognostische Arbeit des grossen weltbekannten und berühmten Pharmacognosten Guibourt, dessen langes thatenreiches Leben schon bald darauf, nämlich am 24 August, in einem Alter von 77 Jahren und einigen Monaten endete.

Matricaria Chamomilla. Die im Jahresberichte für 1859, S. 26. 27, nach Pattone aufgeführte

Anthemissäure scheint nicht allein wirklich zu existiren, sondern in Frankreich auch so immer weiter in medicinischen Gebrauch gezogen zu werden, dass es Werner (Zeitschr. d. Oesterr. Apothekervereins V, 320) für zeitgemäss gehalten hat, eine zweckmässige Bereitungsweise dafür zu ermitteln und mitzutheilen, weil sie auch in deutschen Landen gefordert werden könnte. Werner hat sie aus den Blumen der Matricaria Chamomilla dargestellt und nennt sie

Kamillensäure, Acidum anthemicum. Allerdings nennt Pattone in dem „Giornale di Farmacia etc.“, welches mir 1859 zu meinem Referat vorlag, die angewandte Anthemidee „*Camomilla volgare*“, und bemerkt, dass sie ein Universal-Medicament sey, aber er bezeichnet sie, wohl der Sicherheit wegen, auch mit „*Anthemis arvensis* Linn.“ so bestimmt, dass ich sie nicht für „Matricaria Chamomilla“ annehmen zu dürfen glaubte, wie solches Henkel (dessen Handbuch der Pharmacognosie 1867 S. 277) und jetzt auch Werner thun. Aber möglich wäre es wohl, dass sie zugleich mit dem Anthemin, auch in unserer wahren Kamille vorkomme, woraus Werner jene beiden Körper jetzt auf folgende Weise erhalten hat und darstellen lehrt:

Man übergiesst getrocknete möglichst frische Kamillen in einer Blase mit der 5fachen Menge Wasser, dem auf jedes Quart ½ Drachme Essigsäure zugesetzt worden ist, lässt sie damit 24 Stunden lang maceriren, destillirt nun im Wasserbade das ätherische Wasser davon ab und giesst dasselbe, wenn nichts mehr davon übergeht, in die Blase zurück, indem man auf allemal 1 Quart der Flüssigkeit 3 Drachmen essigsaures Natron zufügt. Dieselbe Operation wird noch 2 Mal, aber ohne den Zusatz vom essigsau-

ren Natron wiederholt. Dann wird der Rückstand colirt und ausgepresst, der Auszug wohl verschlossen 48 Stunden lang absetzen gelassen und filtrirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet, in einer Flasche mit der doppelten Gewichtsmenge 70 bis 75procentigen Alkohol gut durchgeschüttelt und erkalten gelassen. Dann wird die Lösung in dem Alkohol klar von dem ungelösten Rückstande abgegossen und der letztere noch 3 bis 4 Mal oder so lange in derselben Weise mit heissem Alkohol behandelt, bis dieser nicht mehr sauer reagirt. Der nun gebliebene Rückstand enthält das Anthemin, dessen Gewinnung und Beschaffenheit nachher vorkommen wird, während die Alkohol-Auszüge die Kamillensäure enthalten, zu deren Gewinnung man sie vermischt, in einer verschlossenen Flasche 14 Tage lang an einem kühlen Orte sedimentiren lässt, nun filtrirt, je 16 Unzen des Filtrats mit 2 Drachmen reinem Glycerin vermischt und damit auf einem Wasserbade bis zur dicken Extract-Consistenz verdunstet. Dieses Extract löst man auf einem Wasserbade in seiner 25 Gewichtsmenge Wasser auf, lässt die Lösung 24 Stunden lang sedimentiren, filtrirt und verdünnt bis zum 30fachen Gewicht des Extracts. Diese Flüssigkeit wird nun gelinde erwärmt, mit ätzendem Baryt neutralisirt, der Baryt mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, 24 Stunden lang sedimentiren gelassen, filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Der trockne Rückstand wird nun mit Chloroform übergossen, dasselbe nach 2 Stunden wieder davon entfernt, der Rückstand getrocknet mit der 15fachen Gewichtsmenge Aether übergossen, damit luftdicht verschlossen 24 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln an einem kühlen Orte stehen gelassen, wobei daraus kleine noch gelblich gefärbte Krystalle anschiessen, die man sammelt und in erwärmtem Chloroform auflöst. Wird diese Lösung nun noch warm filtrirt, freiwillig verdunsten gelassen, die zurückbleibenden Krystalle wieder in Aether gelöst und diese Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so erhält man die reine Kamillensäure.

Diese Säure bildet kleine farblose, seideglänzende prismatische Krystalle, welche, namentlich beim Erwärmen, angenehm nach Kamillen riechen, sehr und lange anhaltend bitter, etwas aromatisch schmecken, sich leicht und vollständig in Wasser, absolutem Alkohol, Aether und Chloroform lösen, und nach der Formel $\dot{H}^{3}+C^{38}H^{38}O^{5}$ zusammengesetzt sind.

An der Luft zieht diese Säure allmälig Wasser an, bis sie damit zuletzt ganz zerfliesst, und wird das flüssige Liquidum verdunstet, so erhält man die Säure verändert wieder, nämlich in Gestalt einer schuppigen Krystallmasse, welche fast nicht mehr bitter schmeckt, nur beim Erwärmen noch schwach nach Kamillen riecht, sich schwieriger in Wasser und Alkohol löst und nach der Formel $C^{38}H^{36}O^{6}$ zusammengesetzt ist, also 6H und 2 Atome Wasser verloren hat. — Das

Anthemidin wird aus dem oben angeführten mit Alkohol behandelten Extract-Rückstande erhalten, wenn man ihn mit Wasser,

das mit Essigsäure schwach angesäuert ist, einige Male extrahirt, das Ungelöste mit der 12fachen Gewichtsmenge Wasser bis zur völligen Lösung kocht, die Lösung noch warm filtrirt, bis auf 1/4 ihres Gewichts verdunstet und in einer Porcellanschale mit der doppelten Gewichtsmenge Ammoniakliquor in der Weise vermischt, dass man denselben durch eine Trichterröhre auf den Boden unter das Liquidum fliessen lässt, die Schale nun bedeckt und ganz ruhig bei Seite stellt. Gewöhnlich haben sich dann nach 48 Stunden kleine Krystalle gebildet, und in diesem Falle erwärmt man dieselben mit der Flüssigkeit, bis sie sich wieder aufgelöst haben, setzt nach dem Erkalten noch so viel Ammoniakliquor hinzu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und stellt sie nun an einen möglichst kühlen Ort, wo man dann nach 24 bis 36 Stunden kleine Krystalle von Anthemidin darin angeschossen findet, welche nun noch abfiltrirt, mit kaltem und dann mit warmem Wasser abgewaschen zu werden brauchen, um sie rein zu haben. Sollten sich aber bei dem ersten ruhigen Stehen nach 24 Stunden noch keine Krystalle gezeigt haben, so muss man das ganze Liquidum mit noch mehr Ammoniakliquor versetzten, durchrühren und nun an einen kühlen Ort stellen, wo sie dann jedenfalls erscheinen, um sie dann in der angeführten Art weiter zu reinigen. Er gibt davon die folgenden Eigenschaften an:

Das Anthemidin bildet farblose Prismen, die weder Geruch noch Geschmack haben, sehr alkalisch reagiren, sich in Alkohol, Aether und Chloroform nicht auflösen, aber leicht in Essigsäure. Sie sind nach der Formel $C^{24}H^{36}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt, verlieren an der Luft ihren Glanz, aber dabei nichts an Gewicht, und ziehen auch keine Feuchtigkeit an. Beim Erhitzen werden sie zerstört mit Ausstossung weisser Dämpfe und mit Zurücklassung einer voluminösen und glänzenden Kohle.

Ich habe die Bereitungsweise beider Körper ausführlich mitgetheilt, weil diese danach angeblich zweckmässig erhalten werden sollen, halte aber dieselbe noch vieler Verbesserungen fähig, was aber nur practisch ermittelt werden kann, wie sehr zu wünschen ist, wenn beide Stoffe wirklich auch in unserer Matricaria Chamomilla vorkommen. Man sieht z. B. keinen Zweck ein, warum die Kamillen beim anfänglichen Ausziehen mit Essigsäure und essigsaurem Natron versetzt werden sollen; warum ferner bei der Bereitung der Säure die Flüssigkeit mit ätzendem Baryt gesättigt werden soll, um denselben gleich darauf mit Schwefelsäure wieder auszufällen etc. etc. Ebenso verdienen beide Körper eine viel gründlichere Erforschung ihrer Zusammensetzung und Verhältnisse. Dass z. B. das Anthemidin eine Base seyn, aber keinen Stickstoff enthalten soll, sieht gewiss nicht wahrscheinlich aus etc. etc.

Artemisia Vahliana etc. In Betreff der sogenannten *Wurmsamen* macht Bjorklund (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 306) einige Mittheilungen, deren weitere Aufklärung derselbe in Aussicht stellt. Er sagt nämlich:

„Nach den neuesten Nachrichten wachsen die sie liefernden Artemisia-Arten zu ungeheuren Massen in der Kirgisensteppe, nördlich von Turkestan in der Umgegend des Flusses *Aris* unweit der Stadt *Ikan*. Zur Zeit der Einsammlung finden sich dort nomadisirende Kirgisen ein, welche die obersten Spitzen der Pflanzen abstreifen und dieselben an Kaufleute, den Centner zu etwa 1 Rubel, verkaufen. Von Turkestan werden die Wurmsamen mit Karawanen nach Orenburg gebracht und von da über Nishni-Nowogorod nach Petersburg befördert. Ein anderer Theil ging früher nach dem Osten über Taschkend, Kaschgar, Jorkand durch Thibet oder den nördlichen Weg über Kuldscha nach China. Dieser uralte Handelsweg Centralasiens hat in neuerer Zeit seine Bedeutung verloren und wird nur wenig noch von Karawanen bereist, weil die in neuerer Zeit entwickelten Handelsverbindungen von China nach Europa den Wasserweg einschlagen und weil das Gebiet zwischen Taschkend und Kaschgar unsicher gemacht wird, während der nördliche Weg über Kuldscha schon seit 3 Jahren gar nicht mehr eingeschlagen wird, weil ein räuberisches Volk, die *Dunganen*, vor 3 Jahren die Stadt Kuldscha überfallen und ein Lager von 60,000 Kisten Thee verbrannt hat.

Im Jahre 1868 haben wir die Flores Cinae in bester Qualität zu erwarten, da dieses Geschäft jetzt Fachmänner in die Hand genommen haben. Nur die zu rechter Zeit gesammelte, gut behandelte und verpackte Waare wird in den Handel gebracht, während der Rest an Ort und Stelle zu Santonin verarbeitet werden soll.

Ich habe Hoffnung, in diesem Jahre eine genaue Beschreibung der Pflanze, sowie auch einige getrocknete Exemplare zu Herbarien zu bekommen und werde mir alsdann erlauben, darüber Näheres zu berichten.“

Nach den ersteren Sätzen scheinen dort *mehrere* Wurmsamensorten von verschiedenen Artemisia-Arten gesammelt zu werden, nach den letzten dagegen nur *eine* von einer Artemisia-Art. Ob diese nun Artemisia pauciflora ist, wovon wir den russischen Wurmsamen ableiten, oder Artemisia Vahliana etc., darüber werden die zu erwartenden Nachrichten wohl Auskunft geben.

Scrophularineae. Scrophularineen.

Digitalis purpurea. Ueber die wichtigsten Bestandtheile der *Digitalisblätter* werden weiter unten in der Pharmacie unter dem Artikel „Digitalinum“ sehr interessante und wichtige Mittheilungen nach Nativelle gemacht werden.

Convolvulaceae. Convolvulaceen.

Convolvulus Purga. Aus der Cultur dieser *Jalapenwinde* an geeigneten Localitäten ausserhalb ihrer Heimath (die Abhänge der hohen Gebirge bei Xalapa in Veracruz) zur Erzielung einer guten Jalapenwurzel hat Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. VIII,

651) eine sehr beachtenswerthe Zeitfrage gemacht und sie gehörig begründet. Jeder practische Apotheker weiss, wie die Jalapenwurzel aus ihrer natürlichen Heimath in den letzteren Jahren von so schlechter Qualität (von zu jungen oder zu alten oder unvollkommen entwickelten Pflanzen gesammelt, in roher und sorgloser Weise getrocknet, mit fremden Wurzeln untermengt etc. — Vergl. auch Jahresb. für 1864 S. 50) in den europäischen Handel gekommen ist, dass nur durch Auslesen der guten Stücke eine grössere oder geringere Portion als zulässig daraus gewonnen werden kann. Da nun auch die bisherige Bezugsquelle der Jalapenwurzel noch wegen anderer Verhältnisse unzuverlässig und schwankend geworden ist, so erblickt Hanbury in einer Cultur der Jalapenwinde an anderen Orten ein zweckmässiges Mittel, um diesen Uebelständen so gründlich abzuhelfen, dass wir in der Folge stets wieder über eine gute Qualität der so viel und allgemein gebräuchlichen Jalape verfügen können.

In Rücksicht auf die Cultur der Jalapenwinde handelt es sich nun aber ganz natürlich um die Kenntniss der klimatischen und terrestrischen Verhältnisse, unter welchen die Pflanze so gedeihet, dass ihre Wurzel, zur rechten Zeit davon gesammelt und getrocknet, auch dieselbe medicinische Brauchbarkeit wie die gute mexicanische besitzt, und der Localitäten in anderen Ländern, wo solche Bedingungen vorhanden sind, und darüber legt Hanbury verschiedene Nachweisungen vor. Zunächst erinnert er an briefliche Mittheilungen, welche Dr. Schiede auf seinen Reisen schon 1829 von Mexico aus an Schlechtendal gerichtet hat und welche der Letztere dann in der „Linnaea für 1830“ abdrucken liess:

Die krautartige Jalapenwinde wächst nicht in der unmittelbaren Nähe von Jalapa, sondern um mehrere tausend Fuss höher auf den östlichen Gebirgs-Abhängen der mexikanischen Anden, besonders in der Umgegend von Chiconquiaco und den Nachbardörfern, sowie auch nach Anderer Berichte um San Salvador am östlichen Abhange des Cofre de Perote. Die mittlere Seehöhe, in welcher die Pflanze vorkommt, kann auf etwa 6000 Fuss geschätzt werden, und in dieser Region herrscht Regen das ganze Jahr hindurch. Im Sommer folgen auf schöne und helle Morgen des Nachmittags gewöhnlich heftige Regengüsse, welche im Winter zwar fehlen, aber dafür lagern dann auf den Bergen und ihren Abhängen dichte Nebel Tage und Wochen lang mit wenig hellen Zwischenräumen. Die Pflanze liebt Schatten, kommt daher nur in Wäldern vor, worin sie sich an Bäumen und Büschen hinaufwindet und blüht im August und September. Die Wurzel wird das ganze Jahr hindurch davon ausgegraben, vorzüglicher ist sie aber wohl im März und April vor dem Erscheinen der Schösslinge. Die länglichen oder rundlichen und immer in ein Würzelchen auslaufenden Knollen sind weisslich, fast geruchlos, mit einem zähen Saft erfüllt und von eigenthümlichem scharfen Geschmack. Das Trocknen, wozu nur die grösseren Knollen zerschnitten (eingeschnitten?) werden, scheint in der Sonne nicht ausführbar zu seyn und man

hängt sie deshalb dazu in Netzen über dem fast stets brennenden Heerd auf, wodurch sie ein geräuchertes Ansehen und einen etwas russigen Geruch bekommen. Das Trocknen dauert etwa 10 bis 14 Tage, und die Einsammler, meist Indianer, bringen sie dann nach Jalapa, wo sie aufgekauft und über Veracruz exportirt wird. Die Indianer von Chiconquiaco haben angefangen, die Jalapenwinde in Gärten anzubauen und eine Fortsetzung und Erweiterung dieser Cultur würde den Vortheil haben, dass man die Knollen davon in der günstigsten Jahreszeit würde ausgraben können, was in den dichten Wäldern seine Schwierigkeiten hat. Ich (Dr. Schiede) hoffe noch immer, dass man die Jalapenwinde dereinst einmal in unseren (deutschen) Gärten im Grossen anbauen wird, gleichwie ja die Kartoffel das Product einer ähnlichen Gegend ist. Die Pflanzen dürften kaum die Strenge eines deutschen Winters im Freien ertragen, während Frühlings- und Herbstfröste sie nicht schädigen werden, da sie in ihrer Heimath derselben niedrigen Temperatur ausgesetzt sind."

Diesen Mittheilungen schliesst Hanbury ferner die folgenden, direct von Mexico eingezogenen Nachrichten an:

„Die Jalapenwinde verlangt einen tiefen und namentlich durch die abgefallenen Blätter von Bäumen, besonders von Pinus-, Quercus- und Alnus-Arten, an organischen Stoffen reichen Boden, und da sie in einer Seehöhe von 7000 bis 10000 Fuss wächst, so kann sie eine sehr niedrige Temperatur und selbst Nachtfröste vertragen. Die gewöhnliche Tageswärme in jener Höhe variirt von etwa 16 bis 21° C. Bei Cardowa gedeiht diese Pflanze nicht, weil ihr das Klima da zu warm ist, und wenn die Cultur derselben in Europa nicht hat glücken wollen, so hat dieses darin seinen Grund, dass man sie als Treibhaus-Pflanze behandelte. Wahrscheinlich wird man die Jalapenwinde im Freien pflanzen und ähnlich wie Dahlien behandeln, ihre Knollen also im October herausnehmen und im März oder April wieder einpflanzen können, denn wiewohl die Pflanzen nicht blühen und reife Samen hervorbringen dürften, so würden sich doch ihre Knollen vergrössern und ins Unendliche vermehren."

Hier glaubt Ref. auch an die sehr günstig ausgefallenen wissenschaftlichen Culturversuche erinnern zu müssen, welche schon 1830 und 1836 in botanischen Gärten zu Cassel und München mit lebenden Knollen angestellt wurden, die Dr. Schiede dazu eingesandt hatte, worüber ein Weiteres von Wenderoth, Nees v. Esenbeck & Cl. Marquart und Widnmann in dem Pharmac. Centralblatt 1830 S. 456, in den Annal. der Pharmacie 1834, X, 118 und in Buchner's Repertorium 1836, IV, 220 mitgetheilt worden ist.

Hanbury führt dann noch einige Cultur-Versuche der Jalapenwinde auf, die aber noch nicht zu einer Versorgung des Marktes geführt haben, nämlich auf den Himalajah, wohin Royle lebende Pflanzen zu diesem Endzweck gesandt hatte; in dem botanischen Garten zu Bath auf Jamaika, dessen Vorstand Wilson 1863 an Hanbury schrieb, dass sie daselbst in einer Seehöhe von

2000 Fuss so üppig wachse, um annehmen zu können, dass sie sich zur Gewinnung und Ausfuhr der Wurzel auf den Gebirgen von Jamaika wohl cultiviren lassen werde; auf Madeira, wohin Knollen für die Cultur gesandt worden seyen; zu Montpellier, wo Planchon, und zu Antibes, wo Thuret die Cultur in Angriff genommen habe, an welchen beiden letztern Orten aber wegen eines zu warmen Klima's die Cultur nicht gelingen werde.

Nach den aus der Heimath gemachten Mittheilungen folgert Hanbury, dass der Jalapenwinde eine im Sommer auf 24° C. steigende und im Winter nur bis zum Gefrierpunkt sinkende Temperatur naturgemäss sey, dass sie aber keine strenge Winterfröste aushalten werde. Ob die bedeutende Seehöhe, in welcher sie in der Heimath wächst, eine Nothwendigkeit für ihre volle Entwickelung ist, müssen noch Versuche ausweisen. Als Localitäten, wo die Cultur der Jalapenwinde vielleicht erfolgreich getrieben werden könnte, bezeichnet Hanbury Cornwall, einige Gegenden von Devonshire, die Südseite der Insel Wight, hohe Lagen auf Madeira, vor allen aber die Neilgherry-Gebirge in der Präsidentschaft Madras (auf denen bekanntlich auch die Cultur der Chinabäume so glücklich fortschreitet) und auch gewisse Theile des Himalajah.

Würden also diese Localitäten dazu versucht, und diejenige, welche sich am günstigsten dabei herausstellt, vorzugsweise für die Cultur benutzt, würde man dabei ferner die beste Culturweise, die zweckmässigste Einsammlungszeit und beste Trockungsweise erforschen und sorgfältig anwenden, so dürfte es wohl gelingen, dadurch den gegenwärtigen Uebelständen bei der Jalapenwurzel abzuhelfen.

Southall (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 166) hat 16 verschiedene Jalapenwurzeln auf ihren Gehalt an Harz untersucht, und er hat dabei erhalten

Aus der *Veracruz-Jalape* (der eigentlich officinellen Jalape) 12,5; 15,5; 16,5; 17,25; 17,5; 20,25 und 23 Procent Harz.

Aus der *Tampico-Jalape* dagegen 9,5; 10,5; 12,5; 27,5; 29,0; 30,5 und 33,75 Procent Harz.

Aus der *stengligen Jalape*, von C, orizabensis? (Jalap Tops) 5 und 12 Procent Harz.

Aus diesen Resultaten zieht er den Schluss, dass die Veracruz-Jalape viel werthvoller sey, wie die Tampico-Jalape. Das Harz der letzteren war dunkler, wie das der ersteren. Die Wirkung beider Harze soll aber gleich seyn.

Ein grosser Werth scheint auf diesen Resultaten nicht zu ruhen, denn dass eine Jalapenwurzel fast 34 Proc. Harz enthalten könne, scheint wenig wahrscheinlich zu seyn, wie solches auch bald nachher Smith (am angef. O. S. 232) ausgesprochen hat. Auch sind diese Angaben bereits von Umney (am angef. O. S. 282) einer experimentellen Prüfung unterworfen, und haben sie sich dabei, wie vorauszusehen war, nicht bestätigt.

Aus der besten Tampico-Jalape vermochte er nicht mehr als 12 bis 15 Proc. Harz zu erzielen, aber dagegen wohl 33 Procent

eines Extracts mit Alkohol, was aber nicht ausschliesslich für Harz genommen werden dürfe, wie solches Southall bei seinen Bestimmungen gethan zu haben scheine; denn schon mit Wasser konnte er daraus 15 Proc. Zucker etc. ausziehen. Sehr schwere ausgelesene Jalapenknollen gaben Umney 30,25 Proc. Alkoholextract, woraus er dann 20,5 Proc. reines Harz und 9,75 Proc. Zucker etc. bekam.

Umney untersuchte dann 4 Proben Jalapenharz des englischen Handels: 2 Proben aus Veracruz-Jalape waren durchsichtig in dünnen Splittern, brüchig und scheinen wohl rein gewesen zu seyn, aber die dritte Probe aus derselben Jalape enthielt 15 Proc. Wasser, und die vierte Probe aus der Tampico-Jalape war sehr undurchsichtig und enthielt 7 Procent Wasser und 15 Procent Zucker etc. Der Zucker ist übrigens ein in der Quantität wechselnder natürlicher Bestandtheil der Jalapenknollen.

Die Substitution der Tampico-Jalape für die Veracruz-Jalape betrachtet Umney als eine Folge des gestiegenen Preises für die letztere, aber er theilt nicht die Ansicht von Southall, nach welcher das Harz aus der Tampico-Jalape eben so wirksam seyn soll, wie das aus der Veracruz-Jalape, weil die erstere nicht allein im Harzgehalt sehr variirend und im Allgemeinen ärmer, sondern weil das Harz daraus auch sehr verschieden sey. Denn während Aether aus dem Harz der Veracruz-Jalape nur bis zu 12 Proc. auflöst, löste sich das Harz aus der Tampico-Jalape (gleichwie das Harz aus der Wurzel von Convolvulus Orizabensis) fast vollständig darin auf.

Umney weist dann aus einem ihm von Hanbury mitgetheilten Werke (Etude sur les Convolvulacées purgatives by M. Andouard) nach, dass diese sogenannte

Tampico Jalape nichts anderes ist, wie die von Guibourt (Jahresb. für 1864 S. 51) unter dem Namen

Gefingerte Jalape beschriebene falsche Jalapenwurzel, deren Abstammung er nicht sicher nachzuweisen vermochte, wiewohl sie die in Mexico einheimische, Convolvulus mestitlanica vielleicht liefern könnte. Ich habe damals in der Meinung keine genauere Beschreibung davon gegeben, weil sie nur eine in Frankreich viel versuchte Substitution zu seyn schien, was ich aber jetzt, wo sie wirklich eine Handelswaare geworden zu seyn scheint, hier nachholen zu müssen glaube.

Es kommen davon 2 Arten vor, eine in kleinen Knollen, welche in Havre aufgetreten war, und eine in grösseren Knollen, welche sich in Paris zeigte. Aber nach Guibourt sind beide einerlei Waare, die in kleinernen Knollen nur ausgelesen, um die in grösseren Knollen besser verkäuflich zu machen.

Die *kleinere* Art besteht sehr selten aus einem isolirten abgerundeten Knollen, der unmittelbar an einem dünnen Stengel sitzt, und unter 250 Stück fand sich nur 1 eiförmiger, 2 bis 3 Centimeter dicker Knollen, der unten in eine sehr kurze und etwas gekrümmte Spitze auslief. Am häufigsten hängen 2 bis 3 mehr oder weniger spindelförmige, zuweilen fast horizontal von einander stehende Knollen zusammen, die immer in eine umgebogene Spitze

ausgehen. Die stärksten Knollen sind nicht über 2 Centimeter dick und 8 Centimeter lang, und die meisten zeigen geringere Dimensionen. Das Gewicht derselben variirt zwischen 4 bis 6 Grammen. Alle Knollen sind unregelmässig und tief gefurcht, an der Oberfläche schwärzlich grau, an den hervorragenden Theilen jedoch durch Abreiben heller gefärbt. Auf dem Querschnitt zeigen sich die Knollen im Centrum weiss und um dasselbe herum grau mit Andeutung von 1 oder 2 schwachen Kreisen. Holzfasern sind in der Substanz nicht zu bemerken, so dass ihre Structur vielmehr der echten als wie der stenglichen Jalape ähnlich ist. Diese Knollen gaben nur 3,91 Proc. Harz.

Die *dickere* Art enthält Stücke, welche das Gewicht der echten Jalape erreichen, aber eine andere Form darbieten. Unter 1 Pfund zeigte sich nur 1 isolirter Knollen, welcher ursprünglich offenbar die Gestalt einer grossen rundlichen Rübe gehabt hatte, der oben die Narbe des Stengels beobachten liess und unten in eine Spitze ausging. Dieser Knollen hatte sich beim Trocknen seitwärts zusammengezogen, war 7 Centimeter lang und 2,5 bis 3,5 Centimeter dick und wog 32 Grammen. Ein anderer Knollen war eiförmig, 11,5 Centimeter lang, 4 bis 5 Centimeter dick und wog 65 Grammen. Ein dritter etwas längerer wog 55 Grammen, 4 andere wogen im Durchschnitt 34 Grammen, 10 wogen im Durchschnitt 9,6 Grammen, und die 5 kleinsten wogen im Durchschnitt nur 4 Grammen, wie die vorige kleinere Art. Diese grössere Art gab 7,38 Proc. Harz.

Auch Andouard stimmt mit Guibourt in der Ansicht überein, dass diese gefingerte Jalape (Tampico-Jalape) nicht zum Arzneigebrauch verwandt werden dürfe.

Southall (a. a. O. S. 284) hat auch schon eingestanden, dass die von ihm mitgetheilten Resultate nur Alkoholextracte gewesen seyen, die sein jüngerer Bruder bereitet, dann aber durch Waschen nicht gereinigt hätte, wie er geglaubt habe.

Ueber einige die Jalapenwurzel noch betreffende Angaben von Haselden werde ich weiter unten in der Pharmacie beim Artikel "Resina Jalapae" berichten.

Solaneae. Solaneen.

Nicotiana Tabacum. Dass der *Taback* bei der trocknen Destillation (also auch beim Rauchen) einen Dampf liefert, worin ungleich mehr Nikotin, wie in dem Taback selbst enthalten ist, aber auch Buttersäure, Ammoniak, Blausäure, Schwefelwasserstoff etc. vorkommen, haben uns schon Zeise, Melsens und Vogel (Jahresbericht für 1844 S. 39 und für 1858 S. 30) gelehrt. Diesen Körpern fügt Böttger (Buchn. N. Repert. XVI, 572) nun auch noch *Lithion* hinzu, und gibt derselbe ein Verfahren an, wie man sowohl dieses Lithion, als auch die Blausäure und den Schwefelwasserstoff schon in dem Rauch von nur einer Cigarre nachweisen kann.

Lässt man nämlich zur Auffindung der Blausäure den Dampf der Cigarre mittelst eines Aspirators durch Natronlauge in den Kugel-Apparat, wie er bei organischen Analysen angewandt wird, hindurchsaugen, und versetzt man nachher die Lauge mit Pikrinsalpetersäure, so färbt sie sich beim Erhitzen purpurroth in Folge der Bildung von Isopurpursäure, wie solches auch schon Vogel (Jahresb. für 1866 S. 185) gefunden hatte.

Zur Nachweisung des Schwefelwasserstoffs lässt man den Dampf von der Cigarre auf ähnliche Weise durch eine mit wenig Ammoniakliquor versetzte Lösung von Nitroprussidnatrium saugen, welche sich dann tief violett färbt, wie solches ebenfalls schon Vogel (Jahresb. für 1858 S. 30) gezeigt hatte.

Die Erkennung des Lithions geschieht dagegen nach Böttger auf spectralanalytischem Wege, indem man das glimmende Ende der Cigarre einen Augenblick in die nicht leuchtende Flamme eines vor den Spalt des Spectroscops gestellten Bunsen'schen Brenners hält, oder indem man den Rauch durch die Flamme bläst, um die blutrothe Lithiumlinie im Spectroscope sofort aufblitzen zu sehen.

Rubiaceae. Rubiaceen.

Coffea arabica. Die in den Caffeebohnen schon lange bekannte und schon mehrseitig erforschte

Caffeegerbsäure ist von Hlasiwetz (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 220—245) aufs Neue mit interessanten Erfolgen chemisch studirt worden, indem es sich dabei herausgestellt hat, dass sie ein Glucosid ist, und dass die bisher dafür angenommene Formel $C^{14}H^{16}O^{7}$ den Verhältnissen desselben entsprechend in $C^{30}H^{36}O^{16}$ verändert werden muss. Wird nämlich die Caffeegerbsäure mit der fünffachen Menge Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht in einem Apparate, worin das abdunstende Wasser sich condensiren und immer wieder zurückfliessen kann, 3/4 Stunden lang gekocht, so hat sie sich nach

$$\left.\frac{C^{30}H^{36}O^{16}}{2HO}\right\} = \left\{\frac{C^{18}H^{16}O^{8}}{C^{12}H^{24}O^{10}}\right.$$

mit 2 Atomen Wasser einfach umgesetzt in einen Zucker $= C^{12}H^{24}O^{10}$ und in 1 Atom einer neuen Säure, welche Hlasiwetz jetzt

Caffeesäure $= C^{18}H^{16}O^{8}$ nennt und welche daher nicht mit der früher im Caffee angenommenen und schon längst als nicht darin existirend (Jahresb. für 1852 S. 50) nachgewiesenen aromatischen Caffeesäure verwechselt werden darf, indem diese, gleichwie die von Payen im Caffee aufgestellte Chlorogensäure nur die von Zwenger und Siebert (Jahresb. für 1861 S. 39) im Caffee gefundene Chinasäure betroffen zu haben scheint. Der Zucker scheint Mannitan (Jahresb. für 1856 S. 138) zu seyn, der auch bei der Spaltung des Chinovins (Jahresb. für 1859 S. 39) auftritt. Aus der erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich, wenn man sie noch warm mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die neue Caffeesäure beim Erkalten reichlich in schmutzig gelben Blättchen und Prismen ab.

Wird sie dann abgewaschen, in heissem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und mit heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, so erhält man sie rein.

Zur einfacheren Gewinnung dieser Caffeesäure empfiehlt Hlasiwetz (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 357) das Extractum Coffeae, welches Trommsdorff in seiner Preisliste mit 5¹/₃ Rthlr. für 1 Pfund notirt hat, indem dasselbe 12 bis 14 Proc. reiner Caffeesäure auf folgende Weise liefert: Man löst davon allemal 50 Grammen in 100 bis 120 Cub. Centim. heissem Wasser, setzt 50 Grammen festes Kalihydrat hinzu, kocht in derselben Art, wie bei der Caffeegerbsäure selbst, 1 Stunde lang, verdünnt mit 200 Cub. Centim. Wasser, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und zieht 3 Mal nach einander schüttelnd mit Aether aus. Werden dann die Aetherauszüge vermischt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet, so erhält man die reine Caffeesäure.

Die reine Caffeesäure ist, als ihr eigenthümlich, hellgelblich gefärbt, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in festen warzigen Drusen und Krusten. Ihre Lösung in Wasser reagirt stark sauer, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grasgrün, reducirt nicht die Trommer'sche Kupferlösung, reducirt aber salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen, wird durch Bleizucker citronengelb und durch salpetersaures Quecksilber fahlgelb und grünlich werdend gefällt, durch Quecksilberchlorid und Kupfervitriol nicht verändert, und durch Bromwasser dunkelrothbraun und darauf später braun gefärbt. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe auf, und Salpetersäure verwandelt sie rasch in Oxalsäure. Sie ist eine starke Säure, zersetzt kohlensaure Salze, und von ihren Salzen hat Hlasiwetz die folgenden beschrieben:

Caffeesaurer Baryt $=\dot{B}a+C^{18}H^{14}O^{7}$ bildet sich, wenn man die Lösung der Säure aus Wasser mit kohlensaurem Baryt sättigt, filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet. Das Salz bildet bernsteingelbe concentrisch gruppirte Prismen.

Basisch caffeesaurer Baryt $=\dot{B}a^{3}+C^{18}H^{10}O^{5}$ setzt sich, wenn man die Lösung des neutralen caffeesauren Baryts in Wasser mit gesättigtem Barytwasser vermischt und erwärmt, sofort in glänzenden, sattgelben Blättchen ab und ist so schwerlöslich, dass man dieselben gut mit Wasser abspülen kann, wird aber an der Luft leicht missfarbig und zuletzt grün.

Caffeesaurer Strontian $=\dot{S}r+C^{18}H^{14}O^{7}$ entsteht mit kohlensaurem Strontian analog dem vorhergehenden Salz und bildet gelbliche Krusten.

Caffeesaurer Kalk $=\dot{C}a+C^{18}H^{14}O^{7}$ wird mit kohlensaurem Kalk eben so bereitet und liefert nur langsam schwachgelbe drusige Krystallgruppen.

Basisch caffeesaurer Kalk scheidet sich, wenn man die Lösung des neutralen caffeesauren Kalks in Wasser mit einer Lösung

von kaustischem Kalk in Zuckerwasser versetzt und erwärmt, in krystallinischen citronengelben, aber rasch schmutzig grün werdenden Flocken ab.

Basisch caffeesaures Bleioxyd $=\dot{P}b^3+C^{18}H^{10}O^5$ ist der schön gelbe Niederschlag, welchen Bleizucker in der Lösung von Caffeesäure hervorbringt.

Caffeesaures Caffein $=C^{16}H^{20}N^4O^4+C^{18}H^{16}O^8+2\dot{H}$ wird erhalten, wenn man Caffein und Caffeesäure zu gleichen Atomen in heissem Wasser löst und die Lösung erkalten lässt, wobei es sich in netten, feinen, zu Sternen und Häufchen verwachsenen, kurzen und farblosen Nadeln ausscheidet.

Interessant ist diese Caffeesäure ferner dadurch, dass sie sich beim Schmelzen mit Kalihydrat nach

$$\left.\frac{C^{18}H^{16}O^8}{2\dot{K}\dot{H}}\right\} = \left\{\frac{\overset{2\dot{H}}{\dot{K}+C^4H^6O^3}}{\dot{K}+C^{14}H^{10}O^7}\right.$$

mit 2 Atomen Wasser in $2\dot{H}$, in *Essigsäure* $=C^4H^6O^3$ und in

Protocatechusäure $=C^{14}H^{10}O^7$ umsetzt, welche beiden Säuren sich mit dem Kali verbinden und nachher davon getrennt werden können. Daher zeigt die Caffeesäure eine völlige Analogie mit der Zimmetsäure und der Cumarsäure, welche unter denselben Umständen einerseits Essigsäure abspalten und anderseits die erstere Benzoesäure und die letztere Salicylsäure geben.

Diese *Protocatechusäure*, im freien krystallisirten Zustande $=C^{14}H^{12}O^8$ oder vielmehr $=\dot{H}+C^{14}H^{10}O^7$, erzeugt sich daher auch direct aus der Caffeegerbsäure in grosser Menge, wenn man dieselbe mit der 3fachen Menge Kalihydrat bis zur Entwickelung von Wasserstoffgas erhitzt, und ist es also nicht der darin mit der Caffeesäure gepaarte Mannitan, welcher sie dabei hervorbringt. Die Protocatechusäure liefert bei der trocknen Destillation, wie schon Rochleder (Jahresb. für 1852 S. 50) gezeigt hat, neben anderen Producten auch Brenzcatechusäure, und scheint diese Säure auch durch rauchende Jodwasserstoffsäure daraus zu entstehen.

Barth (Annal. der Chemie u. Pharmac. CXLII, 246) hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob die Protocatechusäure eine 2- oder 3basische Säure ist, wobei er sich für ihre dreibasische Beschaffenheit erklärt, und ausserdem Versuche angestellt, um zu erfahren, ob sie nicht in Gallussäure verwandelt werden könne, was ihm auch gelungen zu seyn scheint.

Hlasiwetz (a. a. O. S. 232) hat auch einige Versuche über die Verwandlung der Caffeegerbsäure in

Viridinsäure (nach Rochleder $=C^{14}H^{12}O^7$) angestellt, um die Bildung und Natur dieser Säure noch näher kennen zu lernen, als aus den Angaben von Rochleder (Jahresb. für 1847 S. 102) vorliegt. Die zu einer gründlichen Erforschung dieser Zeitfrage nöthige Menge von Caffeegerbsäure stand ihm jedoch nicht zu Gebote. Inzwischen scheint O. Cech (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLIII, 366) diesen Gegenstand in die Hand nehmen zu wol-

len, indem er bereits ein Verfahren angegeben hat, wie diese Viridinsäure einfacher direct aus dem Caffeebohnen erhalten werden kann, wenn man nämlich dieselben zerstampft, auf einer Handmühle noch feiner mahlt, durch Auskochen mit einer Mischung von Aether und Alkohol von Fett befreit, dann noch feucht ausbreitet und unter öfterem Durchfeuchten an der Luft 2 bis 3 Tage oder so lange liegen lässt, bis die Masse sich smaragd- bis dunkelgrün gefärbt hat. Die Masse enthält nun viridinsauren Kalk. Die Viridinsäure kann dann mit Essigsäure und Alkohol ausgezogen und nach Rochleder's Vorschrift weiter behandelt und rein dargestellt werden.

Diese Viridinsäure hat bekanntlich Interesse, weil sie das natürliche Grünfärbende in den Caffeebohnen ist und weil man sie an denselben künstlich durch Befeuchten mit Kalkwasser noch weiter hervorzubringen pflegt, da man im Handel auf die grünliche Farbe des Caffee's besonderen Werth legt. Sie entsteht bekanntlich aus der Caffeegerbsäure durch Sauerstoff aus der Luft unter Mitwirkung von Alkalien und alkalischen Erden.

Endlich so hat Hlasiwetz (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 354) die Caffeesäure = $C^{18}H^{16}O^{8}$ dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt und dadurch in ganz analoger Weise, wie Zwenger (S. 17) aus der Cumarsäure die Melilotsäure (Hydrocumarsäure) eine

Hydrocaffeesäure = $C^{18}H^{20}O^{8}$ hervorgebracht, bei deren Bildung die Caffeesäure mithin 4 Atome Wasserstoff aufgenommen hat. Die neue Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Umbellsäure (Jahresb. für 1866 S. 95), ist aber nicht damit identisch, sondern nur isomerisch. Ich muss wegen des Weiteren hier auf die Abhandlung darüber verweisen.

Chiococca racemosa. Die im Jahresberichte für 1862 S. 38 mitgetheilten Versuche zur Erforschung der chemischen Natur des

Caincins (Caincasäure) von Rochleder sind unter der Leitung desselben von Kawalier (Journ. für pract. Chem. CII, 18) wiederholt und noch weiter ausgedehnt worden, und hat es sich dabei zunächst ergeben, dass dieses Glucosid mit einer ungleich niedrigeren Formel ausgedrückt und folglich auch die Verwandlung desselben in

Caincetin und in Zucker entsprechend einfacher vorgestellt werden kann.

Die Resultate der neuen Analysen von dem Caincin stimmen unter sich und mit der einfacheren Formel $C^{80}H^{128}O^{36}$ völlig überein (die frühere Formel war $C^{120}H^{182}O^{53}$), und war durch ein anhaltendes Austrocknen 1 Atom Wasser auszutreiben, worauf ihm Rochleder die Formel $C^{80}H^{128}O^{36}+C^{80}H^{124}O^{34}$ beilegt (ist es aber nicht einfacher die Formel $C^{80}H^{126}O^{35}$ zu wählen?). Die Spaltung erfolgt daher jetzt ebenfalls einfacher nach

$$\left.\frac{C^{80}H^{128}O^{36}}{6HO}\right\} = \left\{\frac{C^{44}H^{68}O^{6}}{6C^{6}H^{12}O^{6}}\right.$$

in 1 Atom Caincetin $= C^{44}H^{68}O^{6}$ und 6 Atome Traubenzucker, während die frühere Formel des ersteren $= C^{60}H^{92}O^{8}$ war.

Dann hat dieses Caincetin eine neue interessante Eigenschaft dadurch herausgestellt, dass es sich beim Schmelzen mit Kalihydrat mit 6 Atomen Wasser nach

$$\left.\frac{C^{44}H^{68}O^{6}}{6\dot{H}O}\right\} = \left\{\frac{2(\dot{H}+C^{8}H^{14}O^{3})}{C^{28}H^{48}O^{6}}\right.$$

ganz einfach umsetzt zu 2 Atomen Buttersäure und 1 Atom eines neuen Körpers, welchen Rochleder

Caincigenin $= C^{28}H^{48}O^{6}$ nennt. Dieser Körper ist mit dem Aescigenin um $C^{4}H^{8}$, welche das letztere weniger enthält, homolog. Auf den ersten Blick sieht es daher aus, wie wenn man das Caincetin als buttersaures Caincigenin betrachten könne, aber dazu fehlen die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in der Zusammensetzung. Ausserdem haben neue Versuche ausgewiesen, dass das Caincin, welches durch Salzsäure in Traubenzucker und Caincetin zerfällt, eine ganz andere Verwandlung erfährt, wenn man in die Lösung desselben Natriumamalgam einträgt, nach etwa 24 Stunden hat sich dann nach

$$\left.\frac{C^{80}H^{128}O^{36}}{8H}\right\} = \left\{\begin{array}{l}2\dot{H}O\\ \dot{H}+C^{8}H^{14}O^{3}\\ C^{72}H^{116}O^{30}\end{array}\right.$$

nur 1 Atom Buttersäure davon abgespalten und ein neuer nach der Formel $C^{72}H^{116}O^{30}$ zusammengesetzter Körper erzeugt, der nach seiner Isolirung eine blendend weisse und seideglänzende Krystallmasse repräsentirt und dem Rochleder noch keinen Namen gegeben hat. Aus diesem Körper kann kein zweites Atom Buttersäure mehr abgespalten werden, denn wird derselbe mit Salzsäure gekocht, so liefert er nach

$$\left.\frac{C^{72}H^{116}O^{36}}{6\dot{H}O}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\underline{C^{36}H^{56}O^{4}}\\ 2C^{6}H^{12}O^{6}\\ 4C^{6}H^{12}O^{5}\end{array}\right.$$

einerseits Traubenzucker und Mannitan zugleich, und anderseits den neuen Körper $= C^{36}H^{56}O^{4}$, welcher noch nicht benannt und beschrieben worden ist. Aber daraus folgt, dass das Caincin zwei verschiedene Kohlehydrate mit dem Caincetin gepaart enthält, von denen das eine durch den nascirenden Wasserstoff vom Natriumamalgam angegriffen wird, aber nicht das andere.

Rochleder will diese Versuche fortsetzen, und bemerkt nur noch in Betreff der natürlichen Entstehung des Caincins, dass die Chiococca racemosa wahre Caffeegerbsäure enthalte (vgl. den vorhergehenden Artikel) und es wahrscheinlich auf Kosten der darin mit Mannitan gepaarten Caffeesäure erzeugt werde.

Cephaelis Ipecacuanha. Die wahre *geringelte Brechwurzel* von dieser Pflanze ist bekanntlich schon früher und nicht selten auch jetzt noch mit anderen Wurzeln verwechselt und zu substituiren versucht worden. Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 461) hat nun den bekannten Verwechselungen noch eine Wur-

zel hinzugefügt, von der kürzlich unter dem Namen *Carthagena-Ipecacuanha* 150 Pfund auf den Bremer Markt gekommen waren, die wohlfeil angeboten wurden, und er hat dadurch Veranlassung genommen, nicht allein diese, sondern auch alle in der pharmacognostischen Sammlung in Wien vorhandenen falschen Wurzeln genau zu charakterisiren und in Holzschnitten vorzustellen. Jene Carthagena-Ipecacuanha, welche Vogl wegen ihres eigenthümlichen süssen Geschmacks

Ipecacuanha glycyphloea nennt, ist übrigens im Bau so beschaffen, dass sie wahrscheinlich ebenfalls von einer Cephaelis-Art herstammt. Auch weist er nach, dass sie nicht mehr etwas ganz Neues, sondern schon in früherer Zeit vorgekommen ist, wie z. B. schon Lemery eine süssschmeckende Brechwurzel beschreibt.

Diese Carthagena-Ipecacuanha stellt 2 bis 4 Zoll lange und 1 bis 4 Linien dicke, cylindrisch gerade, oder etwas hin und her gebogene, zuweilen ästige Stücke dar. Dieselben sind an der Aussenfläche grau- oder rothbraun, mit gröberen und feineren Längsrunzeln, in weiten Abständen mit fast ringförmigen feinen Querrissen oder, statt derselben, mit bald seichteren bald tieferen Einschnürungen, selten und nur stellenweise mit unregelmässigen Höckern (Fig. 1, a u. b) versehen. Sie sind hart, hornartig, schmecken auffallend süss, quellen in Wasser stark auf, und zeigen am Querschnitt (b) eine fleischfarbige bis dunkel violette, dichte, hornartig glänzende und mit zahlreichen feinen weissen Pünktchen gesprenkelte Rinde, fast vom Durchmesser des dichten, blassgelben, im Centrum gewöhnlich etwas dunkler gefärbten Holzkörpers, der weder Gefässöffnungen noch radiale Streifung erkennen lässt und von der Rinde durch einen dunklen Cambiumring getrennt ist.

Fig. 1, a.

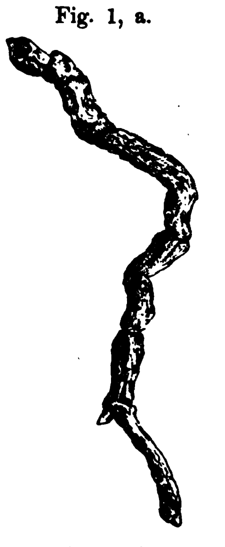


Fig. 1, b.

Auf ein mehrschichtiges schwarzbraunes Periderm folgt ein Parenchym, dessen weitere polygonalen Zellen anfangs vorwaltend tangential gestreckt sind. Weiter nach einwärts werden dieselben sehr allmälig isodiametrisch, zum Theil radial gereiht, ohne dass jedoch eine Sonderung in eine Mittel- und Innenrinde wahrzunehmen wäre. Die innerste an den Holzkörper sich anschliessende Rindenschicht (Cambium) besteht aus sehr engen und dünnwandigen, prismatischen langgestreckten Zellen. — Unter Jodglycerin findet man in den meisten Parenchymzellen der Rinde als Inhalt eine farblose, stark glänzende, zum Theil allmälig schmelzende *formlose Masse*, welche sich in Wasser völlig auflöst, und die Behandlung mit einer Kupfervitriollösung und Kali-

lauge weist deutlich eine reducirende Substanz (Zucker) nach. Dagegen findet sich in der Wurzel nirgends *Stärke* vor. Zwischen diesen Zellen kommen in allen Schichten der Rinde zahlreiche Raphidenzellen eingestreut vor. Der *Holzkörper* besteht zum grössten Theil aus radial gereihten, dicht und fein getüpfelten, relativ kurzen Holz- und Holzparenchymzellen und daneben aus eben so beschaffenen eingestreuten Spiroiden, deren Durchmesser jenen der Holzzellen nicht übertrifft. Markstrahlen sind nicht wahrzunehmen. Der Querschnitt des Holzkörpers erscheint daher ausserordentlich gleichförmig, strahlenförmig gereihte und fast durchaus gleichmässige Elemente zeigend.

Von der wahren officinellen Brechwurzel der Cephaelis Ipecacuanha, in Betreff welcher Vogl auf die erschöpfenden Beschreibungen von Berg und von Oudemans verweist, unterscheidet sich diese Ip. glycyphloea mithin insbesondere durch den gänzlichen Mangel an Stärke, durch häufigere Raphidenzellen, durch den Mangel an Markstrahlen und dadurch, dass sämmtliche Elemente grösser, jene des Holzkörpers relativ weiter und dünnwandiger sind (man kann noch hinzufügen: durch den süssen Geschmack). — Die

Ipecacuanha alba lignosa von Jonidium Ipecacuanha Vent. bildet bis 4 Zoll lange, $1^1/_2$ bis 2 Linien dicke, holzige, wurmförmig gekrümmte oder fast cylindrische, aussen hell braungelb gefärbte Stücke (Fig. 2, a u. b), meist ohne Querrisse und Querrunzeln, mit dicht stehenden Längsrunzeln, nur wenige mit ringförmigen Einschnürungen, der echten Ipecacuanha einigermaassen ähnlich. Auf dem Querschnitt (b) erscheint die Rinde bald sehr schmal, bald dicker, fast vom Durchmesser des Holzkörpers, der häufig excentrisch ist, blassröthlich oder weiss. Der Holzkörper locker, hellgelb, mit zahlreichen weiten Gefässöffnungen.

Fig. 2, a.

Fig. 2, b.

Das Periderm ist gelbbraun und aus 5 bis 6 Reihen Zellen gebildet, die Mittelrinde ein Parenchym von weiten, im äusseren Theile tangential gestreckten, dünnwandigen Zellen mit mehr oder weniger zahlreichen eingestreuten, ziemlich dickwandigen, grobporösen Steinzellen. An ihrer Innengrenze finden sich in regelmässigen Abständen, Bastbündel nachahmend, am Querschnitt rundliche Gruppen etwas langgestreckter, meist dickwandigerer engerer Steinzellen. Die sehr schmale Innenrinde besteht aus Bastparenchym und Siebröhren. In allen nicht verholzten Parenchymzellen der Rinde findet sich als Inhalt eine gelbliche, formlose, in Wasser allmälig und in Kalilauge sich rasch lösende Masse, ähnlich jener in den Rindenzellen der Radix Senegae. Stärke ist darin nicht nachzuweisen. Die Steinzellen führen Luft und die Siebröhren eine in Kalilauge sich gelbbraun auflösende Substanz. Krystallzellen fehlen. Der *Holzkörper* be-

steht der Grundmasse nach aus verhältnissmässig nicht stark verdickten Holz- und Parenchymzellen mit sehr zahlreichen, einzeln oder zu 2 bis 3 beisammen stehenden, sehr weiten und engeren, netzförmig getüpfelten Spiroiden und 1 Zelle breiten Markstrahlen. In vielen Spiroiden trifft man eine in Wasser feinkörnig zerfallende und in Kalilauge sich mit gelber Farbe lösende Masse an.

Characteristisch für diese Sorte ist die gelbbraune Farbe ihrer Aussenfläche und die hellgelbe Farbe ihres Holzkörpers, so dass man sie passender „Ipecacuanha flava" nennen könnte, sowie der Mangel an Stärke und Krystallzellen in ihrer Rinde, die eine deutliche Sonderung in Mittel- und Innenrinde zeigt und Steinzellen führt, ein Umstand, der sich bei keiner Sorte von Ipecacuanha wiederfindet. — Die

Ipecacuanha undulata s. *farinosa* von Richardsonia scabra (Fig. 3, a, b, c) ist bis 4 Zoll lang, zuweilen noch im Zusammen-

Fig. 3, a. Fig. 3, b.

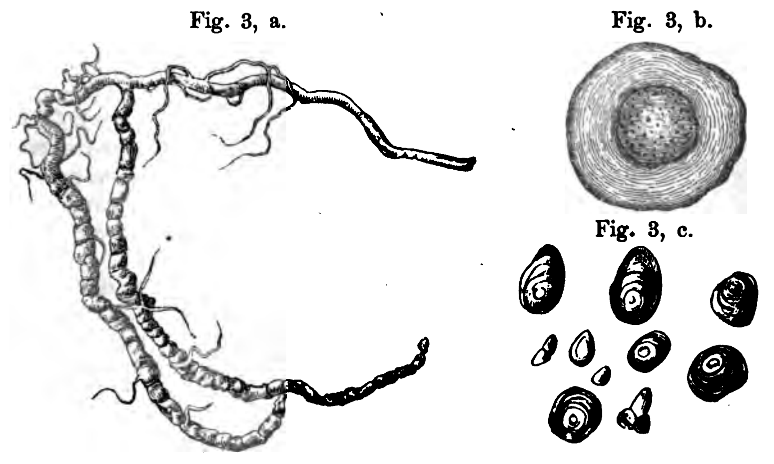


Fig. 3, c.

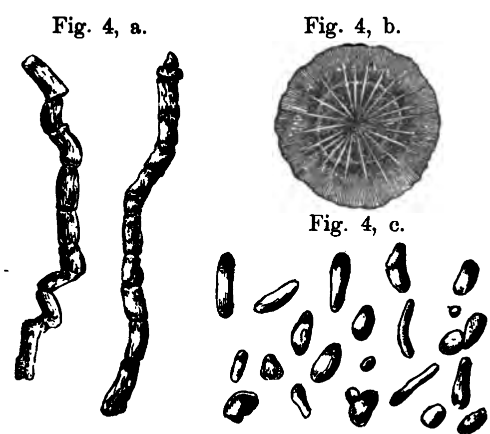
hange mit einem Theil des Wurzelstocks, am Ursprung $^1/_2$ Linie dick, dann allmälig anschwellend, zuletzt bis 2 Linien dick, hin und her gebogen, in kurzen Abständen mit nicht tiefen ring- und halbringförmigen Einschnürungen und feinen, oft bis an den Holzkern dringenden Querrissen, fein längsrunzlich, rehbraun, meist mit mehr oder weniger zahlreichen, sehr dünnen und gebogenen Wurzelfasern besetzt. Die Rinde ist sehr brüchig, mehlig, beim Bruche oder Schnitt staubend, fast geschmacklos. Auf dem *Querschnitt* (b) sieht man im dünnen oberen Theile den Holzkörper von einer sehr schmalen Rinde umgeben; im dickeren Theile ist die Rinde sehr entwickelt, rein weiss, fast vom Durchmesser des centralen hellgelben, mit nicht sehr zahlreichen, jedoch deutlichen Gefässöffnungen versehenen Holzkörpers.

Das Periderm ist braun und mehrschichtig und die Rinde im äusseren Theile aus weiten tangential gestreckten Zellen zusammengesetzt, welche nach einwärts allmälig eine radiale Streckung an-

nehmen, jedoch ohne deutliche Unterscheidung einer Mittel- und Innenrinde. Nur unmittelbar vor dem Holzkörper findet sich eine sehr schmale, zusammengefallene Cambialschicht. Die Parenchymzellen der Rinde strotzen von Stärke. Die Körner derselben (c) sind vorwaltend einfach, eiförmig, ellipsoidisch und kuglig mit excentrischen Kernen und sehr deutlichen Schichtungsstreifen. Zwischen den Stärkezellen finden sich einzelne Raphidenzellen zerstreut. Der *Holzkörper* besteht aus dickwandigen Holzzellen, nicht weiten netzförmig getüpfelten Spiroiden, und 1 Zelle breiten, jedoch nicht hervortretenden Markstrahlen.

Diese Ipecacuanha ist ganz besonders ausgezeichnet durch ihre weisse und mehlige Rinde und durch ihre einfachen, deutliche Schichtungen zeigenden Stärkekörner.

Ipecacuanha rhodophloea nennt Vogl eine Wurzel, welche vor 10 Jahren in die Wiener Sammlung gekommen und, wie es scheint, niemals beschrieben worden ist. Dieselbe (Fig. 4, a, b, c) bildet 1 bis 2 Zoll lange, hin- und hergebogene oder wurmförmig gekrümmte, $1/2$ bis höchstens $1 1/2$ Linie dicke Stücke (a). Diese sind aussen braunroth oder rothbraun, mit ziemlich regelmässig in Abständen von 1 bis 2 Linien sich wiederholenden feinen, bis an den Holzkern dringenden, ring- oder halbringförmigen Rissen, ausserdem fein längsrunzlich, seltener ohne oder nur mit spärlichen Querrissen und dann mit zahlreichen groben Längsrunzeln. Häufig ist die sehr bitter schmeckende, spröde Rinde streckenweise von dem Holzkern abgelöst. Auf dem *Querschnitt* (b) zeigt sich die Rinde röthlich weiss, fast rosenroth, spröde, ziemlich mehlig, $1/2$ des Durchmessers des Holzkörpers, welcher blassröthlich ist mit feinen weissen in die Rinde sich fortsetzenden Strahlen und feinen, nicht zahlreichen, jedoch deutlichen Gefässöffnungen.


Fig. 4, a. Fig. 4, b. Fig. 4, c.

Das Periderm ist braunroth und aus 6 bis 8 Zellenreihen gebildet. Die Mittelrinde besteht nach aussen aus tangential gestreckten, ziemlich derbwandigen Zellen, die nach einwärts allmälig isodiametrisch werden. Die Innenrinde ist deutlich aus einreihigen Mark- und breiteren und schmäleren Baststrahlen zusammengesetzt. Letztere enthalten vorwaltend kurz-cylindrische Parenchymzellen und in einem Theile Siebröhren. Alle Zellen strotzen von Stärke. Die Körner derselben (c) sind einfach, vorwiegend länglich, lang eiförmig, selbst beinahe stabförmig, ohne deutliche Schichtung.

Zwischen den Stärkekörnchen liegt in den meisten Zellen, zumal den inneren Rindenschichten eine rothbraune formlose Masse. Krystallzellen kommen nicht vor. Der centrale Holzkern enthält 1 Zelle breite, von Holzparenchym begleitete Markstrahlen; die dazwischen liegenden Holzkeile bestehen der Grundmasse nach aus dickwandigen Holzzellen; darin finden sich nicht zahlreiche und nicht weiter fein getüpfelte Spiroiden eingestreut. Markstrahlen und Holzparenchym führen denselben Inhalt, wie die Rindenparenchymzellen.

Diese Sorte ist die dünnste von allen hier beschriebenen, und sie erinnert durch ihren intensiv bitteren Geschmack an die echte officinelle Ipecacuanha, von der sie aber im Bau ganz verschieden ist, worin sie sich vielmehr der Ipecacuanha undulata nähert, von der sie sich aber auch wieder unterscheidet durch die deutliche Entwickelung der Innenrinde, durch die schon mit blossem Auge erkennbaren Markstrahlen, durch die eigenthümliche fast stabförmige Gestalt der Stärkekörnchen, und durch die blassrothe Farbe der Rinde und des Holzes. Sie stammt daher vielleicht von einer Richardsonia-Art her. — Die

Ipecacuanha striata s. *nigra* von Psychotria emetica. Dieselbe bildet verschieden lange, zum Theil ästige und 2 bis 3 Linien dicke Stücke (Fig. 5, a, b, c, d), seltener gerade cylindrisch, oder

Fig. 5, a.

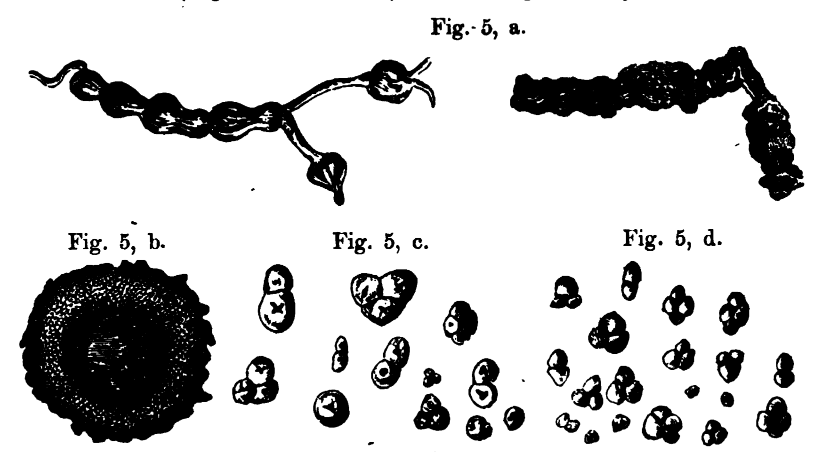


Fig. 5, b. Fig. 5, c. Fig. 5, d.

an beiden Enden verschmälert, spindelförmig, meist hin- und hergebogen, mit ring- und halbringförmigen seichteren und tieferen Einschnürungen; an vielen Stücken sind diese letzteren langgezogen, die dazwischen befindlichen Partieen mehr oder weniger knollig aufgetrieben, so dass das Wurzelstück rosenkranzförmig erscheint, ja es kommen Stücke vor, wo an einem mehr oder weniger langen dünnen Aste 1 bis 2 kleine Knollen (ähnlich wie bei der Spiraea filipendula) hängen. Sonst ist die Wurzel aussen röthlich- oder graubraun, dicht längsrunzlich, hart und spröde. Die Rinde löst

sich leicht vom Holzkörper, ist am Querschnitte (b) schwarzblau, seltener schmutzig weiss mit bläulichem Tone und schwarzem Cambiumring. Sie schmeckt wenig bitter, etwas ekelhaft.

Das Periderm ist braun und mehrschichtig, und die Mittelrinde aus tangential gestreckten Parenchymzellen zusammengesetzt, allmälig in die Innenrinde übergehend, welche sehr entwickelt und aus deutlichen Mark- und Baststrahlen zusammengesetzt ist. Erstere bestehen aus radialen Reihen weiterer, nach aussen allmälig tangentiale Streckung annehmender Parenchymzellen, letztere aus engeren, am Querschnitt polygonalen Bastparenchymzellen und dünnwandigen langgestreckten Cylinderzellen (Siebröhren). In allen Schichten der Rinde finden sich einzelne oder zu Gruppen vereinigte Raphidenzellen; in der Innenrinde sind sie schlauchförmig und bilden lange senkrechte Reihen, welche die Siebröhren begleiten. In den übrigen Parenchymzellen der Rinde findet man componirte Stärke, zum Theil durch eine fette Substanz und einen blauen Farbstoff zusammengeballt. Die Stärkekörner (c) sind ähnlich jenen der Ipecacuanha annulata (d) zusammengesetzt, ihre Einzelkörnchen jedoch etwa 4 Mal grösser als bei dieser, und häufig mit weiter, lufterfüllter Kernhöhle versehen. Die Siebröhren enthalten eine dunkle, fast schwarze, formlose Masse und bilden zuletzt eine starke Schicht. Der centrale Holzkörper besteht seiner Grundmasse nach aus dickwandigen, radial gereihten Holzzellen, worin einzelne oder zu 2 bis 3 gruppirte, weite, netzförmig getüpfelte Spiroiden eingestreut liegen. Die Markstrahlen sind 1 Zelle breit. In den Spiroiden findet sich häufig ein in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe löslicher Inhalt, und nicht selten treten darin Füllzellen mit demselben Inhalt auf.

Wahrscheinlich ganz richtig bemerkt Vogl, dass die hier geschilderte Wurzel nicht mit der übereinstimme, welche Berg als von der Psychotria emetica herstammend beschreibe, sondern dass sie vielmehr die

Ipecacuanha cyanophloea zu betreffen scheine, welche Berg kürzlich (Jahresb. für 1865 S. 40) beschrieben habe, und dieser Ansicht bin auch ich, indem ich diese Ipecacuanha cyanophoea aus derselben Quelle wie Berg besitze und dieselbe mit sowohl Berg's als auch Vogl's Beschreibung übereinstimmend finde. Aber auch bei den anderen Wurzeln scheinen mir in der Ableitung einige Irrthümer obzuschweben, wiewohl ich dabei nur auf die Geschichte zurückgehen, aber nicht Beweise aus der Heimath der betreffenden Gewächse herholen kann.

Die Wurzeln, welche Vogl als „Ipecacuanha glycyphloea" und „Ip. alba lignosa" beschrieben hat, vermag ich nicht zu beurtheilen, weil ich sie noch nicht besitze, wenigstens im Handel nicht gesehen habe. Was aber die „Ipecacuanha undulata s. farinosa" und die „Ipecacuanha striata s. nigra" anbetrifft, so habe ich dieselben seit mehr als 40 Jahren allerdings auch nicht mehr im Handel gesehen, weil zu sehr danach gefahndet wurde, aber bis dahin

waren beide öfterer im Handel für die echte Brechwurzel vorgekommen, und als ich 1825 in Hamburg servirte, konnte ich von beiden noch eine Portion acquiriren, welche ich auch jetzt noch als authentische Proben verwahre und zu betrachten hinreichenden Grund habe. Ob aber die allgemein angenommene Abstammung derselben, nämlich die der „Ip. undulata“ von der „Richardsonia scabra“ und der „Psychotria (Ronabea) emetica“ richtig ist, lasse ich dahin gestellt seyn. Dagegen glaube ich nach meinen Mustern, wie sie seit jener Zeit auch in allen pharmacognostischen Werken characterisirt werden, behaupten zu dürfen, dass die Wurzel, welche Vogl als „Ip. undulata“ beschreibt, auch wirklich diejenige ist, welche wir immer so genannt haben und von der Richardsonia scabra ableiten, dass dagegen die Wurzel, welche Vogl als „Ip. striata“ beschreibt, nicht diejenige ist, welche wir immer so genannt haben und von der Psychotria emetica ableiten, sondern offenbar die von Berg beschriebene „Ip. cyanophloea“ betrifft. Die wahre Ipecacuanha striata s. nigra scheint Vogl gar nicht in Händen gehabt zu haben, denn die Wurzel, welche Vogl als „Ip. rhodophloea“ beschreibt, kann sie nicht betreffen, schon weil gerade sie die dünnste falsche Ipecacuanha seyn soll, während meine Proben von der Ip. striata gerade die dickste (selbst bis zu mehr als mal so dicke wie die stärkste echte Ipecacuanha) falsche Sorte betrifft. Eben so kann sie auch nicht die von Vogl als „Ip. glycyphloea“ beschriebene Wurzel seyn, schon weil sie nicht süss, sondern bitterlich und widrig schmeckt.

Die Ipecacuanha undulata und Ip. striata sind schon lange gar nicht mehr im Handel und nur noch in einigen Sammlungen vorhanden, so dass ich davon selbst Martius vor mehreren Jahren für seine Sammlungen abgegeben und meinen Vorrath dadurch auf eine für Sammlungen nöthige Quantität reducirt habe, und von der „Ipecacuanha alba lignosa“ von Jonidium Ipecacuanha besitze ich noch gar keine *authentische* Probe, für welche ich daher die Forderungen freundlicher Abgeber gern befriedigen würde, wenn ich auch nur ein Paar zur Vergleichung brauchbare Stücke bekäme. Dagegen besitze ich mehrere selbst gefundene offenbar falsche Brechwurzeln, ohne über deren Herkunft und Bedeutung etwas Sicheres angeben zu können, so dass sich darunter wohl die Ip. alba lignosa befinden kann, aber ohne solches zu wissen.

Cinchoneae. Cinchoneen.

Cinchona. Die *Quinologie* hat in dem verflossenen Jahre wiederum eine angenehme literarische Gabe empfangen, nämlich die im vorigen Jahresberichte S. 79 schon angekündigte Uebersetzung des Prachtwerks von Howard mit Hinweglassung der prachtvollen Abbildungen von den Pavon'schen Cinchonarten. Im Laufe des Jahrs sind die einzelnen Bogen dieser Uebersetzung den einzelnen Nummern der „Zeitschrift des allgemeinen Oesterreichischen Apothekervereins“ gratis beigelegt worden und darauf ist die ge-

sammte Uebersetzung dem Buchhandel übergeben, unter dem Titel, mit welchem es schon in der Literatur S. 2 Nr. 35 aufgeführt worden ist. Dadurch hat sich der thätige Oesterreichische Apothekerverein wieder ein neues Verdienst um die Quinologie erworben.

Chinabäume. Nachdem in neuerer Zeit die systematisch-botanische Bearbeitung der Chinabäume von Weddell (Jahresb. für 1849 S. 57) anfänglich zwar eine günstige Aufnahme, aber nachher mehrseitige Anzweiflungen erfahren, und nachdem Howard (Jahresb. für 1862 S. 39 und 1864 S. 61) die Resultate der eben so ausgezeichneten als ausgedehnten botanischen Nachforschungen von Pavon dem Untergange entzogen und in seinem in dem ersteren Jahresberichte citirten Prachtwerke wortgetreu veröffentlicht hatte, haben nun Planchon in dem im Jahresberichte für 1865 S. 2 unter Nr. 42 angeführten Werke und Howard (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 12) angefangen, die Chinabäume auf Grund eigner Untersuchungen nach den Aehnlichkeiten der morphologischen, anatomischen und chemischen Verhältnisse ihrer Rinden um typische Grundformen zu gruppiren, welche sich dann als wohl characterisirte Arten darstellen sollen. Das kleine Werk von Planchon steht jedem separat zu Gebote und kann von Niemand entbehrt werden, der grössere systematische Arbeiten über Chinabäume etc. ausführen will, aber aus Howard's Abhandlung glaube ich die darin von demselben aufgestellten typischen Grundformen mit ihren Gliedern hier vorführen zu müssen, weil sie von nun an häufig als bekannt in Anwendung gezogen werden, wie z. B. weiter unten bei den Nachrichten über die Cultur der Chinabäume in Indien. Ob nun darin der richtige Weg zu einer vollendeten botanischen Systematik besteht oder ob derselbe nur gewisse Zwecke in unserer Praxis zu fördern im Stande ist, so überlässt Howard die Entscheidung darüber den Botanikern um so mehr, als bei einer völligen Durchführung einige Arten der Gattung Cinchona mit denen der Gattung Ladenbergia und umgekehrt einige Arten der Gattung Ladenbergia mit denen der Gattung Cinchona wieder vereinigt werden müssten. Die von Howard aufgestellten typischen Grundformen sind nun:

1. *Cinchona Calisaya* Wedd. Die typische Grundform ist die von Weddell characterisirte Cinchona Calisaya vera, ein Baum, der 3 bis 4 Centner und darüber trockner Stammrinde liefern kann, welche wir zur Vermeidung von Missverständnissen von nun an *China Calisaya amarilla* nennen müssen, weil, wie gleich folgen wird, mehrere Calisaya-Rinden in den Handel kommen. Sie ist die werthvollste China, nicht allein weil sie reich an Chinabasen ist, sondern diese auch fast nur aus Chinin (mit geringen Mengen von Cinchonin und Cinchonidin) in solcher Menge bestehen, dass Howard daraus im Durchschnitt 5 Procent, aus einigen Proben selbst 7 bis 8 Procent schwefelsaures Chinin bekam, woraus zu folgern steht, dass alle als China Calisaya mit verschiedenen Beinamen in den Handel gesetzten Chinarinden, welche zwar sehr

ähnlich erscheinen, aber weniger als 5 Proc. schwefelsaures Chinin liefern, nicht die wahre China Calisaya amarilla betreffen, sondern von Spielarten der Cinchona Calisaya vera herrühren, nämlich

China Calisaya morada.
China Calisaya blanca.
China Calisaya alta s. verde.
China (Calisaya) narranjada fina.
China (Calisaya) zambita.
China (Calisaya) empedernida.

Die von Delondre & Bouchardat (Jahresb. für 1855 S. 33) beschriebene und analysirte China Calisaya s. regia plana z. B. würde danach eine von diesen Varietäten betreffen.

Die vollständige Nachweisung und Characterisirung der diese Rinden liefernden Spielarten von Cinchona Calisaya vera erwartet Howard von Weddell, der alle Materialien dazu in Händen hat. Daher können bis jetzt nur erst 2 Spielarten angegeben werden, nämlich

Cinchona Calisaya josephiana,
Cinchona boliviana,

von denen Weddell bekanntlich die *erstere* schon gleich in seinen ersten Mittheilungen als eine interessante strauchartige Varietät aufstellte, während er die letztere Cinchona boliviana, welche die China Calisaya morada liefern sollte, schon 1855 in einer Mittheilung an die botanische Gesellschaft in Frankreich selbst für eine Spielart von der Cinchona Calisaya vera erklärte.

Der die China Calisaya alta s. verde liefernde Chinabaum hat von allen Spielarten der Cinchona Calisaya den am niedrigsten belegenen Standort, und er hat die Beinamen „verde“ und „alta“, weil die Nerven der Blätter stets grün und niemals roth sind, und weil er zu einem so hohen und dicken Baum heranwächst, dass er 6 bis 7 und nach Gironda selbst 10 Centner getrockneter Chinarinde liefern kann. (Bekanntlich hat auch Karsten von Cinchona lancifolia ein Exemplar bei Bogota angetroffen, welches ebenfalls 10 Centner Chinarinden lieferte).

2. *Cinchona officinalis* L. Diese Bezeichnung gab bekanntlich Linné dem Chinabaum, von welchem die zu allererst bekannt gewordene und angewandte „China Loxa vera“ gewonnen werden sollte, und jetzt bringt sie Howard wieder zur Geltung, um verschiedene ähnliche und als Loxachina in den Handel gebrachte Rinden von Spielarten desselben abzuleiten, welche er folgendermassen aufstellt:

a. *Cinchona officinalis α Uritusinga* betrifft die Cinchona Uritusinga *Pav.*, C. academica *Guib.* und C. officinalis *Woodville.* Diese Haupt-Typenform wächst in den Wäldern der Gebirge von Uritusinga bei Loxa und ist auf die Weise in die Plantagen von Indien eingeführt worden, dass Howard ein in seinem Treibhause bis zu 6 Fuss Höhe erzogenes Bäumchen nach Ootacamund befördert hatte, aus welchem nun schon durch Stecklinge 6 bis 7000 Exemplare hervorgebracht worden sind. Aus der Rinde eines anderen in sei-

nem Treibhause gewachsenen Bäumchens dieser Hauptform bekam Howard 1,36 Proc. schwefelsaures Chinin.

b. *Cinchona officinalis β Condaminea* ist die Cinchona Chahuarguera *Pav.*, deren ungeeigneten Trivialnamen nun Howard damit zu beseitigen sich bestrebt. Von dieser Spielart ist bekanntlich die ursprünglich angewandte China loxa gewonnen worden, worauf dann nachher erst die Einsammlung derselben von der vorhergehenden Normalform gefolgt ist. Die Cinchona officinalis β Condaminea wächst in den Wäldern auf den Santa-Rosa Gebirgen in der Provinz Loxa, und liefert die „rusty crown bark" des englischen Handels und Pereira's, der sie mit der wahren Huamalies-China verwechselt hat.

c. *Cinchona officinalis γ Bonplandiana.* Kommt wiederum in 2 Varietäten vor, einer *rothen*

Cinchona officinalis γ Bonplandiana colorata, deren Rinde zur Zeit der spanischen Herrschaft Quinquina Colorado del Rey genannt wurde, und welche in den indischen Plantagen sehr erfolgreich cultivirt wird. Howard hat sie in seinem Prachtwerke als eine Varietät von der Cinchona Chahuarguera aufgestellt. Und einer *gelben*

Cinchona officinalis γ Bonplandiana lutea, welche mit der vorhergehenden gesellig in den Schluchten von Cajumna bei Loxa wächst, und deren Rinde mit der der vorhergehenden Varietät meist gemengt in den Handel kommt, aber deutlich davon verschieden ist, jedoch den alten Ruf als *Macho* und *Hembra* gleichwie jene sehr wohl verdient.

d. *Cinchona officinalis δ crispa.* Diese vierte und letzte Spielart betrifft die Cinchona crispa *Tafalla.* Die Rinde davon ist die Loxachina, welche früher *Cascarilla crespilla negra s. carrasquena* genannt wurde, und gegenwärtig unter dem Namen *Quina fina de Loxa* in den Handel gebracht wird. Sie wächst auf den Gipfeln der höchsten Gebirge (Sierra Grande) bei Loxa, und man hat sie auch auf den rauhesten und höchsten Stellen der Neilgherris in Madras und auf Ceylon angebaut, wo sie auch sehr erfolgreich vegetirt, aber die Rinde davon hat sich, wie nachher bei den Mittheilungen über die Cultur der Chinabäume angegeben werden wird, nicht sehr vortheilhaft herausgestellt.

An diese speciellere Systematisirung der die wichtigsten Chinarinden von *Bolivia* und von *Loxa* liefernden Chinabäume knüpft Howard dann noch allgemeinere Betrachtungen über die Chinarinden von anderen Localitäten in der Chinazone, worüber aber der von Howard aus seinem Vortrage auf dem internationalen Congresse von Botanikern für die vorhin citirte englische Zeitschrift selbst verfasste Auszug keine Auskunft gibt, während Karsten (Archiv der Pharmac. CLXX, 96) daraus nun das Wesentlichste mittheilt, woraus die folgenden Angaben hier genügen dürften. Die

1. *Huanuco-Chinarinden* (Graue Chinarinden) des Handels betreffen hauptsächlich die Rinde von

Cinchona micrantha R. & P. (nec Weddell).
Cinchona nitida R. & P.

Cinchona glandulifera R. & P.
Cinchona peruviana *Howard*,

und kann die Rinde von der Cinchona peruviana wegen ihrer vorzüglichen Güte als der Grundtypus von allen Huanuco-Chinarinden angesehen werden, der sich dann die von Pöppig beschriebene *dunklere* Cascarilla negrilla von der Cinchona glandulifera und *hellere* Cascarilla provinciana von der Cinchona glandulifera var. Reicheliana anschliessen.

2. *Cuenca-Chinarinden* betreffen meist die werthlosen und an Chinabasen armen Rinden von

Cinchona macrocalix *Pav.*
Cinchona lucumaefolia *Pav.*
Cinchona glabra R. (C. lanceolata R. & P.)
Cinchona stupea *Pav.*
Cinchona heterophylla R. & Pav.
Cinchona Palton *Pav.*
Cinchona rugosa Pav.

Die bekanntesten Sorten werden aus Cuenca unter dem Namen *crespilla de Cuenca* und *amarilla de Loxa* in den Handel gebracht. Die vorzüglichste darunter ist wohl die erst kürzlich in grösserer Menge in den Handel gebrachte, an Chinin nicht ganz arme Rinde von der Cinchona Palton, während die erst kürzlich aus Cuenca unter dem Namen China de Guayaquil in den Handel gesetzte China wahrscheinlich von der Cinchona rugosa abstammt und eine fast ganz unbrauchbare Rinde ist.

Diese Guayaquil-China dürfte aber doch wohl eine andere Rinde seyn, wie die, welche unter dem Namen

China de Guayaquil von Berg (Jahresb. für 1865 S. 47) characterisirt worden ist, wiewohl sich auch diese erst kürzlich im Handel gezeigt hat.

Die Provinz *Cuenca* und die ganze Republik *Peru* sind nach Howard die unbekanntesten Theile der Chinazone, so dass sie vor allen einer neuen gründlichen Durchforschung bedürfen.

3. *Chicoplaya-Chinarinden* betreffen 1) die Stammrinde von der im Vorhergehenden erwähnten Cinchona officinalis Bonplandiana lutea, wie Howard jetzt nachweist, während dieselbe schon von Tafalla im District Chicoplaya gesammelt und für eine Calisaya gehalten, nachher aber von Ruiz & Pavon mit der Rinde von Cinchona lancifolia wohl verglichen, jedoch für die Rinde von der Cinchona lancelotata *Pav.* (C. glabra *Ruiz*) erklärt worden war. Dann 2) die Cascarilla negrilla von Pöppig, d. h. die Rinde der Cinchona glandulifera R. & P., möglicherweise aber auch die Rinde von der Cinchona nitida R. & P., mit welcher Howard die Cascarilla negrilla der Pöppig'schen Sammlung völlig übereinstimmend fand, so dass er vermuthet, es könnte in die Sammlung von Pöppig eine Verwirrung gekommen und daher also auch die Rinde von der Cinchona glandulifera noch gar nicht bekannt seyn. — Nach Pavon kommt die Cascarilla negrilla (die China Jaen nigricans) des deutschen Handels von der Cinchona villosa *Pav.*

4. *Jaen-* und *Cusco-Chinarinden* umfassen ebenfalls werthlose, Cinchonin und Cusconin enthaltende Rinden von

Cinchona Pelleteriana *Wedd.*
Cinchona lutea *Pav.*
Cinchona decurrentifolia Pav.
Cinchona villosa R. & P.
Cinchona pallescens var. obovata Ruiz.

Die Rinde der Cinchona lutea ist die *China Jaen pallida* des deutschen Handels. Die Cinchona pallescens var. obovata *Ruiz* betrifft die Cinchona ovata R. & P., ist aber gänzlich verschieden von der C. rufinervis und C. erythroderma, welche Weddell als Spielarten von der Cinchona ovata R. & P. betrachtet. Die Rinde der Cinchona pallescens v. obovata wird unter dem Namen *Cascarilla pata de gallereta* in den Handel gebracht. Die

5. *Hellen Peru-Chinarinden* stammen ebenfalls von Spielarten der Cinchona pallescens *Ruiz* (Cinchona ovata R. & P.).

6. *Carabaya-* und *Huamalies-Chinarinden* waren 50 Jahre lang kaum in den Handel gekommen, bis 1847 bis 1853 wieder ziemlich viel von der *Carabaya-China* importirt wurde, und zwar mit *Mercapata* bezeichnet. Berg leitet sie in seinem Atlas von der Cinchona Condaminea ab, wofür aber Howard keine stichhaltige Begründung kennt. Diese Ableitung steht mit der augenscheinlichen Verwandtschaft zur Huamalieschina im Widerspruch, aber darum würde sie Howard doch einiger Beachtung werth halten, wenn jener Atlas nicht eine Anzahl anderer Behauptungen besitze, welche von allen bisherigen Erfahrungen abwichen.

Die *Huamalieschina* leitet Howard von der Cinchona purpurea R. & P. ab, welche der Cinchona pubescens *Vahl* und der Cinchona pelleteriana *Wedd.* sehr fern steht.

7. *Equador-Chinarinden.* Von diesen erwähnt Howard nur die Colorado de Huaranda, d. h. die

China de Quito rubra von der *Cinchona succirubra* Pav. mit ihren 6 Varietäten

α vera	γ erythroderma	ε cuchicara
β pallida	ϑ conglomerata	ϱ spruceana.

Die jetzt sehr selten gewordene beste Varietät (also wohl die „α vera") gedeihet in Indien ganz vorzüglich, wie die weiter unten folgenden Analysen ihrer Rinde zeigen werden. Den Varietäten entspricht auch ein ungleicher summarischer und relativer Gehalt an Chinabasen: Im Mittel enthält die rothe China wohl gleichviel Chinin und Cinchonidin, aber Howard hat das letztere auch einmal ganz durch Chinidin ersetzt gefunden.

8. *Popayan-Chinarinden* umfassen vorzugsweise die Rinden von den Varietäten der Cinchona lancifolia und von der Cinchona Pitayensis (Jahresb. für 1864 S. 78). Entsprechend kommen daher auch verschiedene Sorten von Popayan-(Pitayo-)Rinden in den Handel, je nach der Farbe specieller mit *canela*, *amarilla* und *blanca* bezeichnet; und je heller gelb die Farbe ist, desto geringer im

Werth, und daher ist die werthvollste darunter offenbar die in dem citirten Jahresberichte characterisirte „China de Pitayo rubra.“

In neuerer Zeit sind bekanntlich so grosse Massen von diesen sehr werthvollen Rinden eingesammelt und in den Handel, namentlich für Chininfabriken, gebracht worden, dass in Folge dessen die Chinabäume in der Provinz Popayan ausgerottet und die Rinden derselben durch ziemlich werthlose aus der Provinz Amalguer ersetzt zu werden angefangen haben.

9. *Neugranadaer Chinarinden* betreffen in erster Linie die *Cascarilla naranjada* (China aurantiaca) oder China bogotensis, die China flava dura, China flava fibrosa etc. genannten ungleich werthvollen Rinden von den Spielarten der Cinchona lancifolia

α. microphylla γ. obtusata
β. discolor δ. obovata etc.,

welche bereits von Karsten (Jahresb. für 1858 S. 33 u. 51) aufgestellt worden sind und nun von Howard angenommen werden. Von diesen Spielarten ist die Cinchona lancifolia *var.* discolor durch Karsten's Vermittelung in die Plantagen auf Java und in Indien eingeführt worden. Die Rinde davon betrifft die *China flava dura* von v. Bergen, Göbel & Kunze etc. Nach Howard hat die Rinde dieses Baumes ein besonderes physiologisches Interesse.

Die hier ebenfalls hergehörige Rinde von der Cinchona corymbosa (Jahresb. für 1858 S. 51) erklärt Howard für sehr werthvoll.

Dagegen sind die Rinden von der Cinchona cordifolia (die *China flava Mutis*) und von der Cinchona Tucujensis (die *China de Maracaibo*) gewöhnlich so arm an Chinabasen, dass man sie als ganz unbrauchbar ansehen muss. Bekanntlich hat Karsten (Jahresb. für 1858, S. 52) die Abstammung der China de Maracaibo von der Cinchona Tucujensis nachgewiesen, und während diese Ableitung von Einigen wohl ohne Grund nicht angenommen wurde, wird sie von Howard für richtig erklärt.

Die Abstammung der von Delondre & Bouchardat (Jahresb. für 1855 S. 36 und für 1858 S. 54) unter dem Namen China de Ocanna rubra und China de Ocanna fusca aufgestellten Rinden ist nach Howard noch unbekannt, auch haben diese Rinden nur eine mittlere Güte.

Cultur der Chinabäume. Ueber die Erfolge der Bestrebungen, Chinabäume ausserhalb ihrer natürlichen Heimath (Südamerika) zu acclimatisiren, liegen wiederum neue wichtige Nachrichten vor. Was die Plantagen

Auf *Java* anbetrifft, so hatte ich kaum noch Hoffnung, so specielle Mittheilungen darüber noch ferner machen zu können, wie früher, nachdem Junghuhn und De Vry (Jahresb. für 1866 S. 79), welche mir immer ihre authentischen Berichte an das Gouvernement so freundlich zusandten, den Pflanzungen nicht mehr vorstehen, und ist es mir daher angenehm, über den Stand derselben im Anfange des Jahres 1867 aus einer Mittheilung in der

„Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. III, 344“ das Folgende berichten zu können:

In Folge der, während einer 8jährigen mühsamen Bewirthschaftung der Pflanzungen gemachten Erfahrungen haben die neuen Vorsteher derselben sogleich eine wesentliche und bis jetzt sehr erfolgreich gewesene Veränderung in die Culturweise eingeführt. Sie scheinen die Vermehrung der Bäume durch Samen aufgegeben (Jahresb. für 1864 S. 66) und dafür die ursprüngliche durch Ableger (Jahresb. 1858 S. 36) wieder eingeführt zu haben, wie sie sich auch in Ostindien bewährt hat. Ausserdem hat man bei der weiteren Bewirthschaftung hauptsächlich nur die erkannten werthvollsten *Cinchona*-Arten berücksichtigt und scheint man die übrigen, namentlich die Cinchona Pahudiana, ganz verlassen und ihrem eigenen Schicksale überlassen zu wollen. Wie sich unter diesen Verhältnissen die werthvollen Cinchona-Arten in dem Zeitraume von Dec. 1862 (Jahresb. für 1864 S. 64) bis zu Anfang 1867 vermehrt haben, ergibt die folgende Uebersicht:

	1862	1867
Cinchona Calisaya	12294	342717
Cinchona succirubra	87	2932
Cinchona Condaminea	(?)	11054
Cinchona lancifolia	301	617

Wie schon mehrfach erwähnt (Jahresb. für 1866 S. 79), so hat man auf Java grosse Schwierigkeiten zu beseitigen gehabt, nämlich Mangel an Arbeitern und höchst beschwerliche Rasirung und Präparation des mit Bäumen und Gesträuchen bewachsenen Urgrundes. Beide Hindernisse erscheinen jetzt in erfreulicher Weise ziemlich beseitigt, das *erstere* dadurch, dass 100 fest angestellte Arbeiter auf wenigstens 2 bis 3 Jahre gewonnen worden sind, und dass sich in Folge dessen auch noch immer mehrere anbieten, und das *andere* durch die Erfahrung, dass man die Pflanzungen der Chinabäume in derselben Art einrichten kann wie die, welche sich seit Jahren für den Caffeestrauch bewährt hat, nämlich dass man sie jetzt viel dichter wie früher pflanzt, wodurch viel weniger von dem so schwierig und kostbar herstellbaren Grund und Boden nöthig wird, allerdings auf Kosten der Grösse der Bäume sowie der Früchte und Samen derselben, wie solches ja aber auch in Indien der Fall seyn soll. Inzwischen ist man sowohl hier wie auf Java schon zu dem Resultat gekommen, dass die Chinacultur, wenn sie rentabel betrieben werden soll, nicht vorzugsweise auf die Erzielung grosser Bäume gerichtet werden darf (daraus erklärt es sich auch, dass wir, wie nachher vorkommen wird, aus Indien schon Rinden von jungen Bäumen der Cinchona succirubra im Handel haben, und dürften daher auch wohl bald Chinarinden von Java exportirt werden).

Der höchste Chinabaum auf Java besitzt eine Länge von 10 bis 12 Ellen (Niederländisches Maas).

Aus den folgenden Mittheilungen wird man übrigens ersehen, dass die Plantagen der Chinabäume in Indien, wo bekanntlich die

Acclimation derselben viel später begonnen wurde wie auf Java, doch schon bedeutendere Fortschritte gemacht haben. Ueber die Pflanzungen

In *Indien* erfahren wir zunächst aus einem von Gehe & Comp. aus der „Times“ übersetzten und in der „Bunzlauer pharmaceutischen Zeitung 1857 Nr. 51 S. 256“ mitgetheilten Artikel, dass in *Sikkim* die Cultur befriedigende Fortschritte mache und dass die Rinde von erst 2 Jahre alten Stämmchen der Cinchona succirubra schon 3½ Proc. Chinabasen enthalte, während in *Madras* die Rinde von (ohnstreitig älteren?) Bäumen der Cinchona succirubra einen Gehalt von 10 und der Cinchona officinalis (s. weiter unten) 8 Procent schwefelsaurer Chinabasen herausgestellt habe. Wir erfahren daraus ferner, dass in Folge der so günstigen Erfolge nun auch die Regierung angefangen hat, ihren fördernden Einfluss dabei auszuüben, theils um den Anbau der Chinabäume bei Gutsbesitzern und Bauern allgemeiner hervorzurufen, und theils um den medicinischen Werth der an den Chinabäumen entwickelten Rinden kennen zu lernen, zu welchem letzteren Endzweck allein ein Chemiker auf 3 Jahre angestellt worden ist, welcher an Ort und Stelle die beste Culturweise der Chinabäume sowie die Gewinnung und Benutzung der in deren Rinden entstehenden Chinabasen erforschen soll (der dazu ernannte und bereits nach den Neilgherries in Madras abgereiste Chemiker ist nach dem „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 358“ der ehemalige Senior chemical Assistent of the Royal Institution J. Broughton), so wie auch eine Commission von Medicinalbeamten ernannt worden ist, welche ebenfalls die Verbreitung des Anbau's unterstützen, aber auch die Wirkungen der Chinabasen, welche neben Chinin in den Rinden erzeugt werden, ermitteln sollen. 14 Wundärzte sind in den von Fieber heimgesuchten Gegenden von Indien angestellt und angewiesen worden, welche die Resultate ihrer Untersuchungen in Tabellen aufzeichnen und diese jeden Monat einliefern müssen. Ein Arzt hat selbst speciell den Auftrag, die hügeligen Gegenden des nördlichen Indiens, in welchen alle Arten von Fieber herrschen, zu bereisen, um die Wirksamkeit der Chinabasen aus den Rinden der in Indien gebauten Chinabäume relativ und positiv zu ermitteln und sich zu diesem Endzweck an den verschiedenen Stationen eine hinreichende Zeit aufzuhalten.

Aus den Neilgherries hat ferner Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 592) Rindenproben von mehreren der darauf cultivirten Chinabäumen in solcher Menge zugesandt erhalten, dass er damit genauere und durch Wiederholung sicherer gestellte chemische Untersuchungen anstellen konnte, wie solches mit den bei allen 4 vorhergehenden Zusendungen erhaltenen kleinen Proben nicht möglich war, und er ist dabei zu sehr interessanten und für die Fortsetzung der Cultur höchst wichtigen Resultaten gekommen. Indem ich die, nach dem Jahresberichte für 1866 S. 80 u. 81 von Mac Ivor entdeckte und schon damals nicht allein zur Erzielung einer dickeren und an Chinabasen reicheren Rinde an

den lebenden Chinabäumen, sondern auch zur wiederholten und jedesmal mit einer weiteren ansehnlichen Zunahme des Gehalts an Chinabasen verbundenen Reproduction der von den lebenden Bäumen mit einer grossen Vorsicht abgeschälten Rinde mit vielem Glück angewandte Moosbedeckung als bekannt voraussetze, lasse ich hier zunächst die Ergebnisse der Prüfungen auf den Gehalt an Chinabasen in den erhaltenen Rinden folgen:

1. Die verschiedenen Proben der Rinde von der *Cinchona succirubra* gaben nach Procenten:

	(a)	(b)	(c)
Kryst. schwefelsaure Chinabasen	8,45	4,57	4,50
Cinchonidin und Chinin . . .	1,14	3,78	1,71
Cinchonin	0,20	0,80	0,40
Cinchonicin	0	0,11	0,34

Die Probe (a) war eine zum dritten Male unter der Moosbedeckung regenerirte, die Probe (b) eine primitive und 6 Monate lang unter der Moosbedeckung erzeugte, und die Probe (c) war eine primitive und ohne Moosbedeckung entwickelte Rinde.

2. Die verschiedenen Proben der Rinde von der *Cinchona officinalis β*. Condaminea (Bonplandiana colorata?) lieferten nach Procenten:

	(a)	(b)	(c)
Kryst. schwefelsaure Chinabasen	6,52	6,66	2,58
Chinin und Cinchonidin . . .	1,35	0,56	2,10
Cinchonicin	0,15	0,15	0,05

Die Probe (a) war eine zum zweiten Male unter der Moosbedeckung regenerirte, die Probe (b) eine primitive und 9 Monate lang unter der Moosbedeckung erzeugte, und die Probe (c) eine primitive und unter der Moosbedeckung entwickelte Zweigrinde.

3. Eine Probe der primitiv und ohne Moosbedeckung von der *Cinchona officinalis ϑ* crispa erzeugten Rinde ergab nach Procenten:

Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	0,259
Chinin und andere in Aether lösliche Basen	0,370
Cinchonicin	Spur.

Zur Vergleichung dieser Gehalte mit denen der Loxa-Chinarinden aus der Chinazone in Südamerika bringt Howard die Resultate seiner früheren Prüfungen von 2 der letzteren Chinasorten in Erinnerung, welche gegeben hatten:

	(a)	(b)
Chinidin	0,57	—
Chinidin und unkrystallisirbares Chinin	—	0,40
Cinchonin	0,67	0,03

Die im Jahre 1854 geprüfte Probe (b) war eine besonders feine und ungemengte Loxa-China, und die im Jahre 1851 untersuchte Probe (a) dieselbe China, aber mit etwas von der Rinde der Cinchona officinalis β Condaminea gemengt.

4. Eine Probe der primitiven und 9 Monate lang unter der Moosbedeckung entwickelten Rinde von der Cinchona Pahudiana lieferte endlich nach Procenten:

Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	0,581
In Aether lösliche Basen, bes. Chinin	0,180
Cinchonicin	Spur

Das bei diesen Analysen aufgeführte *Cinchonidin* scheint das von Pasteur (Jahresb. für 1858 S. 44), aber nicht das von Wittstein (das. S. 41) zu seyn, gleichwie auch das in denselben erwähnte *Chinidin* das von Pasteur (Jahresb. für 1864 S. 72), aber nicht das von Winckler (Jahresb. für 1865 S. 152) betreffen dürfte.

Eine Rindenprobe von der Cinchona officinalis αUritusinga aus den indischen Plantagen hatte Howard bis dahin noch nicht zur Untersuchung bekommen.

Aus diesen Resultaten folgt augenscheinlich, dass fortan für die Bewirthschaftung in den Plantagen der Cinchona succirubra vorzugsweise wohl die grösste Berücksichtigung und Sorgfalt zugewendet werden muss, was wegen des Reichthums ihrer Rinde an Chinabasen keiner weiteren Erörterung bedarf. Eine nicht minder sorgfältige Pflege verdient aber auch die Cinchona officinalis βBonplandiana (welche jedoch die auf S. 74 mit γBonplandiana a colorata bezeichnete Spielart zu seyn scheint, wie solches Howard durch das ? ausdrückt), und Howard empfiehlt für die Aufnahme in die Plantagen auch sehr die Cinchona officinalis γBonplandiana lutea, weil die Rinde derselben gewiss einen hohen Marktpreis erreichen würde, da sie reich an Chinin in sehr reinem Zustande sey und sich zu pharmaceutischen Präparaten vorzüglich eigne. Dagegen erscheinen Howard die Cinchona Calisaya, Cinchona officinalis ϑcrispa und die Cinchona Pahudiana keine besonders zu beachtende Repräsentanten in den Plantagen zu seyn, die *erstere* nicht, weil sie es darin bis jetzt nur erst zu der von Weddell nachgewiesenen strauchartigen Cinchona Calisaya josephiana gebracht hat, die *zweite* nicht, weil ihre Rinde so arm an Chinabasen ist, dass sie die Culturkosten nicht decken würde, und die *dritte* nicht, weil die Rinde derselben sich wegen ihres geringen Gehalts an Chinabasen wohl nur zu Decocten benutzen lassen dürfte, zumal diese Cinchona-Art nun einmal so reichlich in den Plantagen auf Java vertreten sey.

Die vorhin nachgewiesene Behandlung der lebenden Chinabäume mit Moosbedeckung hält Howard für die Gewinnung von Zweigrinden nicht für empfehlenswerth, weil das äussere Ansehen derselben dadurch so verändert werde, dass sie von Kaufleuten beanstandet werden dürften (darin scheint mir aber gerade kein haltbarer Grund zu liegen, denn wenn sie unter der Moosbedeckung besser oder an Chinabasen reicher werden und den eigentlichen Verbrauchern — Apothekern und Chininfabrikanten — einmal bekannt geworden sind, so kann und wird das äussere Ansehen den Kaufleuten ganz gleichgültig seyn, in welchen sie den Abnehmern die verlangte Waare zuführen.

Aus den Resultaten seiner Analysen zieht Howard ferner den Schluss, dass die Erzeugung der Rinden unter Moosbedeckung nur

dann einen erheblichen Vortheil in Gefolge habe, wenn man die Bedeckung länger als einige Monate lang unterhalte, indem z. B. die Rinde der Cinchona succirubra (1—b), welche sich 6 Monate lang unter Moosbedeckung erzeugt hatte, zwar eine Zunahme in dem summarischen Gehalt an Chinabasen gegen die (1—c) ohne Moosbedeckung entstandene herausgestellt hat, die aber nicht die krystallisirbaren Antheile derselben, sondern fast nur die unkrystallisirbaren Modificationen von Chinin und Cinchonin betrifft.

Unverhältnissmässig vortheilhaft zeigt es sich dagegen, wenn man die Rinde sich unter der Moosbedeckung wiederholt regeneriren lässt, und zwar in der Weise, dass sich der Gehalt an Chinabasen mit der Wegnahme und Wiedererzeugung der Rinde allmälig immer mehr steigert, und dass diese Steigerung die Bildung grösserer Mengen von krystallisirbaren und kleineren Mengen von unkrystallisirbaren Chinabasen involvirt. Wir wollen diese Behandlungsweise der lebenden Chinabänme die

Decortication unter Moosbedeckung nennen, und indem Howard dieselbe in den Plantagen auszuüben empfiehlt, erklärt er es als durchaus nothwendig, dass die jedesmalige Wegnahme der Rinde mit einer grossen Vorsicht geschehe, um dabei das Leben der Bäume nicht zu gefährden, und dass die entrindeten Stellen sogleich wieder mit Moos zu überdecken seyen.

Die nun so mehr oder weniger widernatürlich entstandenen Rinden zeigen im Innern auch eine interessante Verschiedenheit von natürlich erzeugten Rinden, welche Howard mit der Granulation in Wunden an Thieren vergleicht, und welche auch den grösseren Procentgehalt an Chinabasen offenbar mit erklärt. Die Verdickung trifft nämlich unter der Moosbedeckung vorzugsweise die eigentliche primäre Rinde, und ungleich weniger die der secundären Rinde (Bast), welche letztere daher ungleich dünner und ärmer an Bastzellen (Jahresb. für 1858 S. 46) ist und eben dadurch die ganze Rinde specifisch leichter macht, wie bei natürlichen Chinarinden. Welchen Schluss Howard und Flückiger daraus ziehen, werde ich weiter unten bei den „Sitz der Chinabasen" angeben.

Hierauf hat Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 243) eine neue Sendung von 4 Chinarinden aus den Neilgherries zur Prüfung erhalten, besonders um den Erfolg genauer festzustellen, welchen die Erzeugung der Rinden unter einer Moosdecke hat, und betreffen sie daher dieselben Rinden wie die im Vorhergehenden aufgeführten, und zur Ergänzung derselben die Rinde von der Cinchona officinalis α Uritusinga. Die Resultate sind nun:

1. Die Rinde von der *Cinchona officinalis* ϑ *crispa* von einem $3^1/_2$ Jahr alten Baum unter einer Moosdecke (seit wie langer Zeit?) erzeugt (mossed crespilla genannt) lieferte in Procenten:

Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	2,46
In Aether lösliche Chinabasen (hauptsächlich unkrystallisirbares Chinin, mit wahrscheinlich Cinchonidin . . .	0,44
In Aether unlösliche Chinabasen (Cinchonin und Cinchonicin)	0,86

Auf die Verbesserung der Rinde dieses Baums hat daher die Moosdecke einen überraschend günstigen Einfluss ausgeübt.

2. Die Rinde von der *Cinchona officinalis γ Bonplandiana colorata* von einem 3½ Jahr alten Baum, ohne Moosdecke erzeugt, gab in Procenten:

Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	2,92
In Aether lösliche Chinabasen (Chinin + Cinchonidin)	0,41
In Aether unlösliche Chinabasen (Cinchonin + Cinchonicin)	1,20

Diese Rinde hat also nicht so viel Chinabasen ergeben, wie nach dem Vorhergehenden die unter einer Moosdecke erzeugten Proben desselben Baums.

3. Die Rinde von der *Cinchona Pahudiana* von einem 5 Jahre alten Baum und unter einer Moosdecke (wie lange?) erzeugt gab in Procenten:

Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	1,60
In Aether lösliche Chinabasen (Chinin und Aricin?)	0,61
In Aether unlösliche Chinabasen (Cinchonin) . .	Spur.

Somit hat die Moosdecke auch auf die Rinde dieses Chinabaums einen sehr verbessernden Einfluss ausgeübt, aber darum glaubt Howard doch nicht, dass sie eine erhebliche Quelle für Chinin werden könne, sondern dass sie vielmehr als eine neue Sorte von der *China Loxa* (rusty crown bark) wohl einige Bedeutung erlangen dürfte.

4. Die Rinde von der *Cinchona officinalis α Uritusinga* von einem 5 Jahre alten Baum ohne Moosdecke erzeugt gab in Procenten:

Oxalsaures Chinin .	1,40
Unkrystallisirtes Chinin	0,17
Cinchonicin	0,70
Harz und Verlust . .	0,16

Das Resultat der Untersuchung dieser bei der vorigen Sendung noch gefehlten Rinde glaubt Howard dahin deuten zu können, dass der sie liefernde Baum bei guter Pflege eine grosse Bedeutung in den Plantagen erreichen werde.

Vielleicht enden hiermit nun die Prüfungen der Rinden von Chinabäumen in den Neilgherries, indem, wie schon oben bemerkt wurde, der Chemiker Broughton zu einem solchen Zweck in Ootacamund angestellt worden ist und derselbe bereits (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 239) schon den ersten Bericht über die Resultate seiner gleich bei der Ankunft angefangenen Untersuchungen mitgetheilt hat.

Zunächst hat derselbe seine Versuche vorzugsweise der Rinde von der

Cinchona succirubra zugewandt, weil dieser Chinabaum dort die werthvollste Chinarinde erzeugt und man daher auch auf seine Propagation die grösste Mühe verwendet, in Folge dessen die Plantagen bereits 800000 Exemplare davon aufzuweisen haben. In den Rindenproben davon hat er nach Procenten gefunden:

	1	2	3	4	5	6
Sämmtliche Chinabasen im Hydratzustande	4,85	7,00	6,40	6,4	7,10	6,00
In Aether lösliche Chinabase (Chinin)	3,25	4,25	4,75	1,7	3,95	2,15
Cinchonidin und Cinchonin	1,60	2,75	1,65	4,7	3,15	3,85
Krystallisirtes schwefelsaures Chinin	3,00	4,00	4,55	1,7	3,45	2,00

Die zu den 4 ersten Bestimmungen angewandten Rinden waren *natürlich* und ohne Moosdecke erzeugte und von Stämmen der Bäume genommen. Die Rinden von Zweigen derselben gaben nur bis zu 3 Proc. Chinabasen, aus denen 1,4 Proc. krystallisirte schwefelsaure Chinabasen erhalten wurden. Eine Rindenprobe von einem 4½ Jahr alten Baum, die sich unter einer *Moosdecke* regenerirt hatte, gab ihm das unter 5 aufgeführte Resultat, und das unter 6 erwähnte Resultat lieferte die *Wurzelrinde* der Cinchona succirubra, welche danach relativ sehr viel mehr Cinchonidin und Cinchonin enthält, wie die Stammrinde. Aus 4 Pfund Blättern der Cinchona succirubra bekam er 3,1 Grains Chinabasen, woraus weder mit Schwefelsäure noch Oxalsäure ein krystallisirtes Salz erhalten werden konnte. — Von der

Cinchona officinalis γ Bonplandiana colorata beherbergt die Pflanzung auf den Neilgherries bereits 750,000 lebende Individuen, welche sehr gut gedeihen und wovon die ältesten die höchsten Chinabäume in derselben repräsentiren. Broughton hat davon 3 Rindenproben analysirt und nach Procenten daraus erhalten:

	1	2	3
Sämmtliche Chinabasen im Hydratzustande	3,6	3,8	6,8
In Aether lösliche Chinabasen (Chinin)	2,8	3,0	4,8
Cinchonin und Cinchonidin	0,8	0,8	2,0
Krystallisirtes schwefelsaures Chinin	2,8	2,9	4,0

Das erste Resultat lieferte die getrocknete Stammrinde eines Baums aus der „Dodabetta“ genannten Pflanzung, welche frisch 66 Proc. Wasser enthielt, das zweite Resultat ein Gemisch von verschiedenen Stellen des Baums, und das dritte Resultat eine Rinde des Baums, welche sich 6 Monate lang unter einer Moosdecke regenerirt hatte, und welche ebenfalls die grossen Vortheile einer Regeneration unter Moosbedeckung klar darlegt. — Von der

Cinchona micrantha lieferte die getrocknete Stammrinde eines 4½ Jahr alten Baums in Procenten:

Sämmtliche Chinabasen im Hydratzustande	7,1
In Aether lösliche Chinabasen	0,3
Cinchonin	6,8
Krystallisirte schwefelsaure Chinabasen	keine.

Diese Rinde besitzt also einen ungewöhnlich grossen Gehalt an Cinchonin und im Allgemeinen einen viel grösseren Gehalt an Chinabasen wie die Rinde dieses Baums in der natürlichen Heimath. — Von der

Cinchona lancifolia endlich lieferte die Rinde eines 2 Jahre alten Baums nur 0,8 Proc. Chinabasen, woraus mit Schwefelsäure geringe Mengen eines krystallisirten Salzes erzielt werden konnten.

Die Uebersichten der analytischen Resultate von Broughton sind natürlich so zu beurtheilen, dass man in der ersten Zeile zu-

nächst die Summe aller Chinabasen auffasst und dann aus den 3 folgenden Zeilen die ungleiche Mischung derselben aus den verschiedenen Chinabasen ermässigt.

Broughton hat auch Versuche über die Angabe von Pasteur angefangen, nach welcher bekanntlich durch das Trocknen an der Sonne nicht bloss eine dunklere Färbung der Rinden, sondern auch eine Verwandlung der primitiven Chinabasen darin zu isomerischen Formen erfolgen soll, und er hat auch schon Andeutungen für die Richtigkeit derselben beobachtet, will aber diese Frage noch gründlicher prüfen.

Bei diesen Untersuchungen hat Broughton endlich gefunden, dass sich die Chinabasen viel leichter rein aus den frischen Rinden ausscheiden lassen als wie aus den trocknen, woraus offenbar manche practische Vortheile entnommen werden können. — Dagegen hat Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 245) einige Rinden von den Chinabäumen aus der Pflanzung

Bei *Darjeeling* im British Sikkim zu einer chemischen Prüfung auf ihren Werth zugesandt erhalten und dieselbe auch ausgeführt. Nach den erhaltenen und mitgetheilten Resultaten sind die Rinden der daselbst gewachsenen Bäume, wenn auch nicht ganz so reichlich, wie in den Neilgherries, so doch befriedigend mit Chinabasen ausgestattet. So bekam Howard aus der Stammrinde des ältesten 8 Fuss und 3 Zoll hohen Exemplars von der *Cinchona succirubra* 3,2 Proc. krystallisirtes oxalsaures *Chinin*, 2,27 Proc. *Cinchonidin* mit wenig Chinin, und 2,61 Proc. Cinchonin.

Von den Chinabasen in Summa bekam Howard ferner in Procenten 4,10 aus der Zweigrinde der Cinchona succirubra; 3,79 aus der Rinde von einem 8 Fuss hohen aber etwas unregelmässig aufgewachsenen Baum der Cinchona succirubra; 1,14 aus ganz jungen Zweigrinden desselben Baums, und 3,20 aus der Rinde von 4 Fuss 4 Zoll bis 5 Fuss 2 Zoll hohen Bäumen der *Cinchona officinalis* βCondaminea. (In dem Begleitschreiben zu der Sendung von Anderson ist der letztere Baum zwar mit „Cinchona officinalis var. Bonplandiana" bezeichnet, aber eingeklammert steht dahinter „Cinchona Chahuarguera How.", und diese Cinchona-Art betrifft ja nach der oben mitgetheilten neuen Distribution der Chinabäume von Howard die mit βCondaminea bezeichnete Spielart.)

Diagnose und Anatomie der Chinarinden. In ähnlicher Art, wie Berg (Jahresb. für 1865 S. 43) die Chinarinden der pharmacognostischen Sammlung zu Berlin, und Phöbus (Jahresb. für 1864 S. 69 und für 1866 S. 92) die Chinarinden von Delondre & Bouchardat und der pharmacognostischen Sammlung in Giessen, hat nun auch Vogl die Chinarinden der Sammlungen und des Grosshandels in Wien characterisirt und nach mikroskopischen Erforschungen beschrieben, und zwar in dem 134 Seiten langen Werke, welches bereits in der Literatur S. 2 sub Nro. 36 aufgeführt worden. Solche grossartige und jedem strebenden Quinologen unentbehrliche Arbeiten gestatten keinen befriedigenden Aus-

zug, und weise ich hier um so lieber darauf hin, als das Werk im Buchhandel zu haben ist. — Wegen der so eigenthümlichen *Bastfasern* in den Chinarinden habe ich im vorigen Jahresberichte S. 82 ferner eine Untersuchung der Bastfasern in den Chinarinden von Flückiger mitgetheilt, woraus zu folgen schien, dass die Substanz derselben der von Erdmann aufgestellten Glycodrupose in der Art entspreche, dass sie von ihrem Zuckerbildenden Complex nur halb so viel und dafür fast doppelt so viel Zellstoff enthalte, wie die der Birnconcretionen.

In Folge seiner Entdeckung der Glycolignose (S. 9 dieses Berichts) glaubt nun Erdmann (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. V, 232) annehmen zu können, dass Flückiger's Resultate nicht als ganz richtig anzusehen seyen, sondern dass die Substanz der Bastfasern wahrscheinlich die jetzt von ihm nachgewiesene Glylignose betreffe, wenn man sie nicht als eine Verbindung der Glycolignose mit Zellstoff ansehen wolle, worüber noch nicht sicher entschieden werden könne, weil Flückiger aus der Substanz der Bastfasern 52,5 Proc. Zellstoff erhalten habe, die Glycolignose dagegen nur 43,67 Proc. oder 8,83 Proc. weniger Zellstoff liefere. Inzwischen glaubt er annehmen zu dürfen, dass der von Flückiger bestimmte Zellstoff von dem die Brenzcatechusäure bildenden Complex noch nicht völlig befreit gewesen sey, weil er die Drupose nur einmal mit Salpetersäure behandelt habe, dass also derselbe sich durch eine hinreichende Behandlung mit Salpetersäure wahrscheinlich auch auf 43,67 reduciren werde, und dass somit die Substanz der Bastfasern nur als Glycolignose betrachtet werden müsse.

Sitz der Chinabasen. Aus den Resultaten, welche Howard, wie im Vorhergehenden S. 82 angeführt worden ist, bei der anatomischen und chemischen Untersuchung der Chinarinden von den in den Plantagen an den Neilgherries in Indien cultivirten Cinchona-Arten erhalten hat, zufolge welcher der Gehalt an Chinabasen in den unter Moosbedeckung erzeugten Rinden allmälig zunimmt und dagegen sich die Anzahl der Bastzellen ziemlich gleichen Schritt haltend vermindert, zieht derselbe (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 594) gewiss ganz folgerichtig den Schluss, dass in den Bastzellen weder die Bildung noch die Einspeicherung der Chinabasen stattfinde, wie solches Wigand (Jahresb. für 1862 S. 49) darzulegen sich bestrebt habe, sondern dass beides in den Parenchymzellen geschehe. Aehnlich spricht sich auch Flückiger in einem Brief an Hanbury (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 593) darüber aus, indem er darin mittheilt, dass er bei den in den Plantagen frei und unter Moosbedeckung erzeugten Rinden keinen anderen Unterschied gefunden habe, als bei den letzteren eine bedeutendere Entwickelung der Korkschicht, aber durchaus keine entsprechende Zunahme der Bastzellen, wodurch Howard's und seine eignen Ansichten (Jahresb. für 1866 S. 84) offenbar eine neue Bestätigung erlangen. Und Karsten (Archiv für Pharmac.

CLXXX, 93) knüpft daran die folgende interessante physiologische Erörterung:

„Die Beobachtung von Wigand, dass die dickwandigen Bastzellen Farbstoffe und Alkaloide anziehen, belehrt uns über die physikalische Eigenschaft der todten Pflanzenmembran, nicht aber über die Functionen der noch assimilirenden Zelle. Mit dieser organisirten Membran dürfen wir uns die physikalischen Kräfte nicht in so ungehinderter Wechselwirkung denken, wie mit einer zwar organischen aber todten Haut, was zum Nachtheile der Wissenschaft durch die heutige Schule geschieht. Diese Anschauungsweise lässt es ausser Acht, dass der lebenden Pflanze gerade die Eigenschaft zukommt, bis zu einem gewissen Grade den physikalischeu Kräften einen auffallenden Widerstand entgegen zu setzen.“ — Ueber einige noch nicht für sich gebräuchliche Bestandtheile in Chinarinden sind folgende Erfahrungen mitgetheilt worden:

Chinovin $=C^{30}H^{48}O^{8}$. Im Jahresberichte für 1859 S. 39 habe ich die Entdeckung von Hlasiwetz mitgetheilt, nach welcher dieser Körper sich wie ein Glucosid verhält und sich in einer Lösung im Alkohol durch Salzsäure ganz einfach spaltet in Mannitan $=C^{6}H^{12}O^{5}$ und in

Chinovasäure $=C^{24}H^{36}O^{3}$, im krystallisirten Zustande $=\dot{H}+C^{24}H^{36}O^{3}$. Rochleder (Journ. für pract. Chem. CII, 17) hat nun gefunden, dass diese Spaltung durch Salzsäure sehr schwer stattfindet, dass sie aber ausserordentlich leicht vor sich geht, wenn man das Chinovin mit wasserhaltigem Alkohol übergiesst und Natriumamalgam hineinlegt. Die von dem ausgeschiedenen Quecksilber und dem überschüssigen Amalgam nach 12 Stunden abgegossene Flüssigkeit enthält dann Mannitan und chinovasaures Natron, welches letztere nach dem Erkalten daraus anschiesst, und woraus man nun die Chinovasäure durch Salzsäure ausscheiden kann.

Das dabei erhaltene chinovasaure Natron wurde nach der Formel $\dot{N}a+C^{48}H^{74}O^{7}$ zusammengesetzt befunden, während die von Hlasiwetz dargestellten Salze mit Kali und Silberoxyd nach den Formeln $\dot{K}^{2}+C^{48}H^{72}O^{6}$ und $\dot{A}g^{2}+C^{48}H^{72}O^{6}$ entsprachen. Wenn wir, wie ich im erwähnten Jahresberichte hinzufügte, diese beiden Formeln halbiren, z. B. die erstere zu $\dot{K}+C^{24}H^{36}O^{3}$, so erscheinen sie als ganz neutrale und einfache Salze, und dann würde das neue Natronsalz ein saures Salz betreffen $=(\dot{N}a+C^{24}H^{36}O^{3})+(\dot{H}+C^{24}H^{36}O)$. Inzwischen will Rochleder die chemischen Verhältnisse der Chinovasäure genauer erforschen.

Chinagerbsäure. Diese Gerbsäure ist von Rembold (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 270) nach dem Verfahren von Schwarz (Jahresb. für 1852 S. 51) dargestellt und einer neuen Prüfung auf ihre Zusammensetzung und Verwandlung in Chinaroth unterworfen worden. Es hat sich dabei als neu ergeben, dass sie ein wahres Glucosid ist, und dass sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und in

Chinaroth gespalten wird, welches sich als ein rothbraunes Pulver dabei abscheidet. Der Zucker wurde dann aus der Flüssigkeit in Gestalt eines gelblichen Syrups erhalten, der die Zusammensetzung und die Reactionen des Trauben- oder vielmehr Fruchtzuckers herausstellte.

Das dabei abgeschiedene Chinaroth wurde durch Auflösen in Ammoniakliquor und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und nach dem Trocknen bei $+135°$ analysirt, wobei Zahlenwerthe für die Elemente darin erhalten wurden, die mit der Formel $C^{56}H^{44}O^{28}$ übereinstimmen, welche nun in $C^{56}H^{40}O^{26} + 2\dot{H}$ umgesetzt werden muss, da die dunkelrothbraunen Niederschläge, welche eine Lösung des Chinaroths in verdünntem Ammoniakliquor mit Chlorbarium und Chlorcalcium hervorbringt, nach den Formeln $\dot{B}a^2 + C^{56}H^{40}O^{26}$ und $\dot{C}a^2 + C^{56}H^{40}O^{26}$ zusammengesetzt gefunden wurden, welche Formeln aber auch, wie leicht einzusehen, auf die Hälfte herabgesetzt werden können.

Beim Zusammenschmelzen des Chinaroths mit der 4fachen Menge Kalihydrat verwandelte sich das Chinaroth in Protocatechusäure $= C^{14}H^{12}O^8$, in Essigsäure etc.

Rembold wagt nach diesen Resultaten noch nicht, für die Chinagerbsäure eine Formel aufzustellen und deren Spaltung in Zucker und in Chinaroth zu erklären, weil die von ihm gefundene Zusammensetzung des Chinaroths von der von Schwarz gefundenen (für das an der Luft aus Chinagerbsäure entstehende $= C^{56}H^{68}O^{30}$ und das in den Chinarinden natürlich erzeugte $= C^{56}H^{64}O^{32}$) so abweicht, dass es verschiedene Arten von Chinaroth zu geben scheint, deren Erforschung noch eine Zeitfrage bleibt, während es Rembold bis dahin nur darum zu thun war, nachzuweisen, dass die Chinagerbsäure ein Glucosid ist. — Die

Chinovagerbsäure stand Rembold nur in so geringer Menge zu Gebote, um damit constatiren zu können, dass auch sie ein Glucosid ist und durch Säuren gespalten wird in Zucker und in

Chinovaroth, welches gleichwie das Chinaroth durch Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls die Protocatechusäure liefert. Dass die Chinovagerbsäure ein Glucosid ist, hatten auch schon die Versuche von Hlasiwetz (Jahresb. für 1851 S. 51) wahrscheinlich gemacht. — Ueber einzelne Chinarinden noch gemachte Mittheilungen betreffen:

China de Quito rubra. In der S. 7 in allgemeinen Zügen mitgetheilten Abhandlung über die Cultur von Arzneigewächsen zeigt Hanbury zu unserem Bedauern an, dass die officinelle *rothe China* in grossen Stücken vom Stamme ganz auszugehen drohe und vielleicht in ihrer alleinigen Heimath (den Wäldern von Azuay auf den Anden von Quito) schon jetzt nicht mehr gesammelt und versandt werden könne, weil schon Spruce 1859 an Ort und Stelle die älteren Bäume der sie liefernden Cinchona succirubra in rascher Abnahme begriffen gefunden und daselbst nichts anderes mehr angetroffen habe, als alte umgehauene und entschälte Stämme und

junge hoffnungsvolle Schösslinge, um damit das Bedürfniss einer Cultur verschiedener Gewächse und die Vortheile derselben zu demonstriren, indem die Anzahl der angepflanzten Bäume der Cinchona succirubra in Indien schon im Mai auf 297,465 gestiegen sey und damit die Gefahr eines gänzlichen Mangels der rothen China beseitigt erscheine (vrgl. Jahresb. für 1866 S. 80). Wie die Cinchona succirubra auch auf Java grosse Fortschritte macht, habe ich im Vorhergehenden schon mitgetheilt. In Indien hat man selbst schon die Einsammlung und Ausfuhr der Rinde davon begonnen, und sind, wie Waarenberichte verkündet haben, bereits im Juli d. J. (als Abschlagszahlung auf die 1864 [Jahresb. für 1864 S. 66] angekündigten 3000 bis 5000 Pfund) 3 Suronen mit der Rinde von Cinchona succirubra aus Indien nach London gekommen, deren Werth nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Bestimmungen von Howard und von Broughton hinreichend beurtheilt werden kann. Ich verdanke der Güte der Herren Gehe & C. in Dresden eine Probe davon. Dieselbe ist, wie solches nicht anders erwartet werden kann, die Rinde von jungen Bäumen und deren Aesten, daher dünn und im Ansehen von der rothen China aus Quito so verschieden, dass man sie selbst erst nach einer genaueren Prüfung überhaupt für eine Chinarinde anerkennt.

China de Puerto Cabello nennt Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 444) eine anscheinend neue Chinarinde, welche in den Gebirgen von Puerto Cabello in Venezuela gewonnen wird. Das Handlungshaus Bernhard Polly & C. in Hamburg hat einen grösseren Posten davon bezogen und verkauft dieselbe zu 15 Gr. das Pfund, bei Abnahme grösserer Mengen noch billiger. Wittstein konnte über die Abstammung nichts erfahren, und er stellt sie wegen ihres äusseren Ansehen und wegen ihres Gehalts an Chinin und Cinchonin als einen Uebergang von China flava zur China rubra auf. In *Hamburg* sind darin nämlich 1,27 bis 1,5 Proc. Chinin und 2,3 bis 3,5 Proc. Cinchonin, in *München* dagegen (von Wittstein?) 1,2 Proc. Chinin und 1 Proc. Cinchonin, und in *Wien* 1,6 Proc. Chinin und 2,1 Proc. Cinchonin gefunden.

Wittstein ist der Ansicht, dass sie sich sehr gut zum pharmaceutischen Gebrauch eigne, zumal ihr Preis so niedrig sey, aber ohne Genehmigung der Pharmacopoeen dürfte sie doch wohl nur zur Bereitung von Chinin und Cinchonin verwandt werden.

Unbestimmte Chinarinden. Unter den im Oesterreichischen Handel vorkommenden Chinarinden hat Vogl (Zeitschrift des Oesterreichischen Apothekervereins V, 220) zwei Cinchonarinden bemerkt und beschrieben, welche er nach seiner Untersuchung auf keine der bis jetzt anatomisch bekannt gewordenen Chinarinden zu beziehen im Stande war, über welche ich aber doch wegen ihres Vorkommens die Angaben mittheilen zu müssen glaube.

Die *eine* fand er zwischen der Rinde von Cinchona macrocalix, welche im österreichischen Handel als graue China dominirt.

Sie bildet 8 bis 10 Linien breite und 1 bis $1^1/_2$ Linie dicke, leichte Halbröhren. *Aussenfläche* bunt; auf violettbraunem Grunde mit gelblichem, weisslichem und schwärzlichem Ueberzuge, ziemlich dicht längsrunzlich, ohne Querrisse. *Innenfläche* graubraun. *Querschnitt* hell zimmetfarbig, mit undeutlichem, peripherischem Harzring. *Mittelrinde* schmal. *Bast* sehr entwickelt, in den äusseren 2 Drittheilen heller, im inneren Drittheil dunkler, mit radial gereihten dunklen Bastzellen und dazwischen eingestreuten zahlreichen Krystallzellen. Das *Periderm* rothbraun. Die *Mittelrinde* etwa 15 Zellen breit, die Zellen wenig tangential gestreckt $\frac{R}{T} = \frac{8-10}{12-15}$ (1=0,00625 M. M.), am Querschnitt vorwiegend rectangulär, den Baststrahlen entsprechend derbwandiger, enger ($^8/_8$); einzelne stark verdickte, am Querschnitt meist ovale und quadratische Stein(Saft-) zellen, mit in Kalilauge purpurfarbig sich lösendem Inhalt. Saftröhren fehlen. In der *Innenrinde* sind die Hauptmarkstrahlen 3 bis 4 Zellen breit, nach aussen wenig erweitert; Nebenmarkstrahlen im äusseren Theile der Innenrinde sehr entwickelt und grosszellig, im inneren Theile verschwindend. Bastzellen anfangs dünn, dann mitteldick ($^{15}/_{12}$, $^{15}/_{10}$, $^{15}/_{15}$) in kleinen Gruppen zu 2 bis 4, hier und da zu 2 bis 4 radial unmittelbar hintereinander, im Ganzen sparsam, in stark unterbrochenen radialen Reihen ohne Andeutung einer tangentialen Ordnung, viele weitmündig. Sie sind spindelförmig, beiderseits ziemlich lang zugespitzt, oder spulenförmig, ziemlich lang (120—140), farblos oder (unter Wasser) schwach gelblich, am Querschnitt polygonal. Stabzellen fehlen. Krystallzellen häufig im Bast und in der Mittelrinde.

Vogl vergleicht sie mit den Rinden von Cinchona macrocalix, C. nitida und C. peruviana, womit sie im Ansehen etc. wohl einige Aehnlichkeit hat, findet sie aber im anatomischen Bau doch davon abweichend.

Die *andere* Chinarinde fand Vogl der China flava fibrosa und ein Mal auch der China de Quito rubra beigemengt.

Sie bildet bis 2 Zoll breite, 1 bis 4 Linien dicke, rinnenförmige und beinahe flache Rindenstücke, aussen gleichmässig braunroth oder rothbraun, stellenweise mit gelblichweissem dünnen Korküberzuge, fast glatt oder längsrunzlich, auf der Innenfläche zimmetfarbig, im Bruche meist grob- und langsplitterig. Das *Periderma* ist farblos, die *Mittelrinde* 20 bis 25 Zellen breit, im äusseren Theil mit zahlreichen, meist stark tangential gestreckten Saftzellen, deren Inhalt in Kalilauge sich mit purpurrother Farbe auflöst; im inneren Theile ein Kreis weitläufig gestellter weiter Saftröhren (einzelne ausserordentlich weit, wie Vogl sie noch in keiner anderen Chinarinde sah: $^{50}/_{110} = \frac{0,3125}{0,6875}$ M. M.). In der *Innenrinde* sind die Hauptmarkstrahlen 3 Zellen breit, im äusseren keilförmig erweiterten Theile mit einzelnen Saftzellen; Nebenmarkstrahlen grosszellig. Bastzellen citronengelb, spulenförmig, mitteldick ($^{12}/_{12}$—$^{18}/_{12}$),

am Querschnitte polygonal, meist mit radialer Streckung, häufig mit offener Mündung, anfangs spärlich, zerstreut oder zu 2 bis 3 gruppirt, allmälig gedrängter, zahlreicher, in kurzen radialen Reihen und grösseren tangentialen Gruppen. Stabzellen ($^5/_8$) nicht zahlreich vorhanden, Krystallzellen dagegen reichlich.

Im Aeusseren hat diese Rinde einige Aehnlichkeit mit den rothbraunen Formen der Rinde von Cinchona lancifolia, aber auch mit der China rubra granatensis (von Cinchona Palton?) und mit der Rinde von der Cinchona lucumaefolia, aber ihrem anatomischen Bau nach kann sie keine derselben seyn, während sie vielleicht die Rinde ist, welche Rampon unter dem Namen *Quinquina à quinidine* beschreibt und über welche in Planchon's Werke „Des Quinquinas" p. 99 ein Weiteres zu lesen ist.

Umbelliferae. Dolden.

Conium maculatum. Die Wurzel des *Schierlings* ist von Harley (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 53) chemisch untersucht worden, mit Resultaten, welche meiner Ansicht nach erst noch gründlich nachgeprüft werden müssen, bevor wir sie als Thatsachen ansehen. Das Endresultat besteht darin, dass die Wurzel in medicinischen Dosen völlig unwirksam und selbst ganz unfähig ist zu vergiften, worüber ich das Specielle der Toxicologie überweise. Bei seinen chemischen Versuchen fand er in der Wurzel drei neue und eigenthümlich benannte Körper:

Rhizoconin, *Conamarin*, *Rhizoconylen*,

welche natürlich auch nicht wirksam und giftig sind, aber es ist schwer zu sagen, ob sie wirklich existiren und welcher Körperklasse sie angehören. Basen sind sie jedenfalls nicht.

Zur Bereitung derselben wird die frische Wurzel zerquetscht, der Saft ausgepresst, filtrirt, zum Extract verdunstet und dasselbe mit Aether ausgezogen. Der abgeschiedene und filtrirte Aetherauszug enthält dann alle jene 3 Körper in Lösung. Zur Trennung wird der Auszug verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei das Rhizoconylen ungelöst bleibt, während sich die beiden anderen Körper auflösen. Wird darauf diese Alkohollösung verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, so bleibt das Conamarin zurück und der Aether gibt dann das Rhizoconin beim Verdunsten als Rückstand.

Das *Rhizoconin* ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, die Lösungen reagiren neutral und lassen es beim Verdunsten theils als eine krystallinische und theils als eine weiche wachsartige Masse zurück. Aus Aether schiesst es in Gestalt von gelbbraunen, strahligen, durchsichtigen und ziemlich langen Prismen von weicher Consistenz an. Es riecht stechend, der Tabacksjauche ähnlich, schmeckt etwas bitter und dann scharf und tabacksähnlich. Diesen Geschmack theilt es auch Wasser und verdünnten Säuren mit, ohne sich eigentlich darin zu lösen. Das damit geschüttelte Wasser wird durch salpetersaures Silber, Quecksilber-

chlorid, Bleizucker und Kupfervitriol nicht gefällt. Es schmilzt bei +71°,11 und wird dann in höherer Temperatur zerstört mit Entwickelung von weissen widrig riechenden Dämpfen und Zurücklassung einer völlig einzuäschernden Kohle. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt es kein Ammoniak.

Das *Conamarin* ist eine braungrüne, harzige und sehr bitter schmeckende Masse, die sich leicht in Alkohol und Chloroform, aber nicht in Aether löst. Beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es einen dem Harn von Fleischfressern ähnlichen Geruch.

Das *Rhizoconylen* ist farblos, krystallinisch, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in warmem Alkohol, aber leicht löslich in Aether und Chloroform, und krystallisirt daraus in langen, glänzenden, rectangulären Prismen, aber aus heissem Alkohol beim Erkalten in harten, glänzenden, kurzen, scharf zugespitzten und sternförmig gruppirten Prismen. Es ist geruch- und geschmacklos, völlig neutral. In der Kälte haben Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure in concentrirtem Zustande keine Wirkung darauf. Es entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge kein Ammoniak, schmilzt bei +100° und wird in höherer Temperatur zerstört mit Entwickelung von weissen etwas an Fett erinnernden Geruch.

Daucus Carota. Wie wesentlich verschieden die *Wurzel* dieser Dolde (Mohrrübe, Carotte) ist, je nachdem dieselbe wild oder cultivirt aufwächst, kann als bekannt vorausgesetzt werden. Fröhde & Sorauer (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 193) haben nun vom Samen ausgehend die Entstehung der Wurzel sowohl im Naturboden als auch im Culturboden einer genauen anatomisch-physiologischen und chemischen Erforschung unterworfen und die Resultate derselben mitgetheilt. Der anatomisch-physiologische Theil gehört natürlich nicht hierher, und hebe ich daher hier aus der Abhandlung nur das Folgende hervor:

Der hauptsächliche und characteristische Unterschied zwischen beiden Wurzelarten besteht darin, dass in der wildgewachsenen Wurzel der Holzcylinder (Wurzelkern) einen sehr grossen Theil einnimmt und nur wenig parenchymatisches Gewebe (Mark) einschliesst, während das markähnliche centrale Parenchym in der cultivirten Wurzel eine bedeutende Ausdehnung darbietet, in Folge dessen der Holzcylinder einen entsprechend dünneren Ring bildet.

Als Bestandtheile, welche bis jetzt in der Mohrrübe gefunden worden sind, werden folgende aufgeführt:

Pektin.	Carotin.	Fettes Oel.
Stärke.	Hydrocarotin.	Aetherisches Oel.
Zucker.	Asparagin.	Kali und Kalk.
Mannit.	Aepfelsäure.	Chlor und Phosphorsäure.

Das *Pektin* hat sich bei dem Mangel eines untrüglichen Reagens bisher der sicheren Erkennung entzogen, aber man kann vermuthen, dass es als ein Assimilationsproduct aus der Zellwand entstanden und daher in dieser enthalten ist. Genauere Arbeiten

darüber und über die Entstehungsart des Zuckers sind noch zu erwarten.

Das *Asparagin* und die *Aepfelsäure* krystallisiren, wenn man ein Stückchen Mohrrübe in Ammoniakliquor legt, in schönen Krystallen heraus.

Die *Stärke* zeigt sich in den verschiedenen Mohrrüben von verschwindend geringer Menge bis zu mehreren Procenten, wobei aber auch die Jahreszeit ihre Rolle spielt, und enthalten die Wurzeln immer im Herbst am meisten Stärke. Die meiste Stärke kommt in der Rinde und den Markstrahlen und zwar von aussen nach innen abnehmend vor. In der Rinde selbst enthält die primäre weniger, die secundäre die Hauptmenge, und zwar ist sie in den jüngsten in der Nähe des Cambiumcylinders befindlichen Rindenzellen in grösster Menge enthalten, deshalb auch an den Ursprungstellen der Nebenwurzeln. Einige Sorten von Mohrrüben enthalten sehr kleine, andere grössere Stärkekörner, welche entweder rund sind und meist einzeln liegen, oder kantig und zu mehreren an einander geklebt sind. Ein dunkler Kern zeigt sich in den Stärkekörnern, wenn sie beim Treiben der Wurzel und Blätter resorbirt werden.

Der Gehalt an Stärke ist in der *wilden Mohrrübe* am grössten, indem sie 66,7 Procent von der trocknen Wurzel beträgt, bei den cultivirten Wurzeln nimmt er in der folgenden Reihe allmälig ab: die *Altringham-Möhre* besitzt zahlreiche und grosse Stärkekörner, in der äusseren Rinde weniger als in der inneren, und in dieser wiederum in dem am Cambium angrenzenden Theile am meisten. Das markähnliche Holzparenchym zeigt nur wenige Körner. Die *weisse Pferdemöhre* enthält etwa 7 bis 8 und die *englische kurze durchsichtige Carotte* 6 bis 7 Procent Stärke. Die *gelbe Möhre* besitzt zahlreiche kleine Stärkekörner hauptsächlich in der Nähe des Cambiums. Die *gelbe Darsser Möhre* enthält sehr kleine Körner in ziemlicher Quantität, besonders in den Markstrahlen ziemlich reichliche Mengen von mittlerer Grösse, im Holztheil dagegen sehr wenige. Die *Mohrrübe von Breteuille* hat grosse Drusen und zahlreiche Körnchen in der Rinde, und die *Bamberger Carotte* nur kleine Körner in nicht sehr bedeutender Anzahl. Die *violette Mohrrübe* hat in der secundären Rinde in der Nähe des Cambiums nur wenige kleine Stärkekörnchen, dagegen ungleich mehr in der Nähe des Cambiums der Wurzeläste. Die *grünköpfige rothe Mohrrübe* zeigt in den Markstrahlen ziemlich viele Stärkekörner, die allerkürzeste *rothe Mistbeet-Carotte* nur wenig Stärke in den Markstrahlen, die gewöhnliche *Berliner Mohrrübe* nur wenige und sehr kleine Stärkekörnchen sowohl im Herbst wie im Winter, die *braunköpfige Carotte* wenig Körner in den Markstrahlen, die *Carotte von Surrey* ebenfalls wenig Stärke. Die neue *verbesserte rothe grünköpfige Eldenaer Mohrrübe* enthält wenige kleine Stärkekörner, die *lange rothe braunschweiger Mohrrübe* nur selten vereinzelte Körnchen, die *holländische blassgelbe Carotte*, nur einzelne Körnchen, die *grünköpfige weisse Mohrrübe* nur sehr wenige

vereinzelte Körnchen in der secundären Rinde, und die *Duwicker Carotte* nur Spuren von Stärke.

Die zu Speisen beliebtesten Sorten enthalten demnach die geringste Menge von Stärke, während sich die Futterrüben in Gehalt an Stärke am meisten der wildwachsenden Wurzel nähern.

Besondere Aufmerksamkeit haben die Verff. dann den rothen, *Carotin* genannten Krystallen in dem Gewebe der rothen Möhren gewidmet, wie sie schon lange aus den Untersuchungen von Brandis (Jahresb. für 1848 S. 36) und von Husemann (Jahresb. für 1860 S. 49) bekannt sind. Unter einem Mikroskop erscheinen sie gewöhnlich als nach einer Richtung verlängerte Täfelchen oder als Nadeln, deren Endflächen meistens nicht recht deutlich ausgebildet, in einigen Fällen jedoch als schiefe Endflächen zu erkennen sind, so dass ein sehr lang ausgedehntes Rhomboid und verschiedene Ableitungsformen desselben, welche als Drei-, Vier- und Fünf-Ecke erscheinen, gebildet werden. Die Nadeln finden sich theils vereinzelt, neben einander liegend und sich durchkreuzend, theils in Drusen und theils mit unregelmässigen rothen Körperchen gruppirt. Die Farbe der Krystalle ist gewöhnlich sehr lebhaft ziegelroth oder mennigroth, zuweilen ins Rosenrothe oder Violette übergehend. Bei einigen Möhrenarten sind sie nur fleischroth oder blassroth und verblassen zuweilen so weit, dass sie fast farblos erscheinen. Selten zeigen sich Krystalle, welche an dem einen Ende fast schon weiss und an dem anderen Ende noch schwach röthlich erscheinen. An der Sonne bleichen die gefärbten Krystalle leicht, so dass man sie nachher nur mit Mühe als weisse Körperchen wieder erkennen kann. In den grünköpfigen Möhrenarten zeigen sich auch wohl, jedoch sehr selten, grünlich gefärbte Krystalle.

Die Krystalle finden sich bei allen rothen Möhrenarten weder in gleicher Zahl, gleicher Gestalt, gleicher Grösse und Farbe, noch sind die einzelnen Theile von einerlei Wurzel gleich reich daran, wie solches Fröhde & Sorauer noch specieller an den oben angeführten Möhrenarten nachweisen.

Alles dieses mag nun wohl völlig richtig aufgefasst und wiedergegeben seyn, aber darauf gehen sie zu einer Erforschung der Natur dieser roth gefärbten Krystalle über und lassen verschiedene Reagentien während der Beobachtung unter einem Mikroskop darauf wirken: *Schwefelsäure* färbt sie dunkelblau, verdünnte Schwefelsäure dagegen nur lebhafter roth; *Chlorzinkjodlösung* so wie *Jod* und *Schwefelsäure* und auch *Jodglycerin* färben sie ebenfalls blau; *Jodlösung* allein färbt sie grünlich, wiewohl nur dadurch, dass die Oberfläche blau wird und sich dieses Blau mit dem Roth der Krystalle im Innern zu Grün combinirt; *Eisenchlorid* und *Salzsäure* färben sie gleichfalls blau; *Unterchlorigsaures Natron* macht die rothe Farbe sogleich verschwinden etc., und aus allen ihren Beobachtungen kommen sie endlich zu dem Schluss, dass das rothe Carotin nur ein durch einen rothen Farbstoff gefärbtes und das Hydrocarotin nur ein wasserhaltiges

Cholesterin sey, indem es sich auch gegen Alkohol, Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff eben so wie dieses verhalte, und nach der Analyse von Husemann auch sehr nahe in der Zusammensetzung damit übereinstimme.

Nachdem Beneke (Jahresb. für 1862 S. 191) das Cholesterin in Erbsen, Olivenöl etc. nachgewiesen hat, würde ein Vorkommen desselben in den Möhren gerade nichts Ungewöhnliches mehr seyn, aber Husemann (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 30) hat die Resultate seiner chemischen Untersuchung des Carotins und Hydrocarotins in der Weise dagegen gerechtfertigt, dass die Existenz beider Körper durch obige mikroskopische Beobachtungen noch nicht in Frage gestellt erscheint.

Pastinaca sativa. Wiewohl die Wurzel dieser Dolde im cultivirten Zustande bekanntlich für Manche ein beliebtes Gemüse bietet, so scheint sie doch im wildwachsenden Zustande nicht so unschädlich zu seyn, wie man sie gewöhnlich betrachtet, ungeachtet in mehreren älteren Werken von giftigen Wirkungen derselben, wiewohl in unbestimmter Weise, die Rede ist. Nun aber theilt Stickel (Archiv der Pharmac. CLXXX, 224) Beobachtungen mit, nach denen wenigstens diese wildwachsende Dolde den giftigen Pflanzen beigesellt werden muss. Von Kühen, Schafen und Ziegen wird die Wurzel derselben nicht angebissen, und seit 30 Jahren hat Stickel mindestens 20 bis 27 Vergiftungsfälle beobachtet. Gehen nämlich Knechte oder Mägde des Morgens auf Wiesen, wo die Pastinak häufig vorkommt, um mit entblösten Armen Gras zu schneiden, so entwickeln sich auf denselben Blasen, wie nach Cantheridenpflaster, aber auch an andern Stellen, wie z. B. im Gesicht, welche sie dann mit den Armen berühren oder auch reiben. Ein Auszug aus der Dolde mit Aether und Alkohol besitzt eine solche Wirkung nicht, und ist diese auch von Stickel noch nicht weiter aufgeklärt worden. Aber er tritt der Ansicht bei, welche Dieterich bei einer Mittheilung dieser, demselben noch unbekannten Eigenschaft aussprach, dass man nämlich die Wirkung mit der von Rhus toxicodendron (Jahresb. für 1866 S. 136) vergleichen könne, und dass sie wohl eben so, wie bei dieser Rhus-Art, in der Ausdünstung eines flüchtigen giftigen Körpers ihren Grund habe.

Man kann die Wirkung aber auch mit der noch viel ähnlicheren von Ruta graveolens (Jahresb. für 1852 S. 80) vergleichen, bei welcher Pflanze man den giftigen Bestandtheil ebenfalls noch nicht kennt.

Gegen die Wirkungen der Pastinaca sativa hat Stickel in dem Linimentum calcareum ein gutes Heilmittel erkannt.

Resedeaceae. Resedeaceen.

Reseda Luteola. Das *Luteolin* war bekanntlich durch die Versuche und Ansichten von Moldenhauer, Bolley, Schützenberger & Paraf und Hlasiwetz (Jahresb. für 1856 S. 47; für 1860 S. 58 und für 1864 S. 10) in Rücksicht auf seine Selbstän-

digkeit etwas problematisch geworden und bald als Quercetin, bald als Paradatiscetin angesehen worden. Moldenhauer fand es nämlich nach der Formel $C^{40}H^{28}O^{16}$ und Schützenberger & Paraf nach der Formel $C^{24}H^{16}O^{10}$ zusammengesetzt, wovon die erstere Formel so nahe mit dem Paradiscetin übereinstimmte, dass Hlasiwetz & Pfaundler es damit als isomerisch erklärten, was aber alles unsicher blieb.

Da nun das Luteolin mit Basen keine constante Verbindungen bildet, um aus deren Zusammensetzung eine richtige Formel zu berechnen, so hat Rochleder (Journ. für pract. Chemie XCIX, 433) diese Zeitfrage durch Zersetzungsproducte des Luteolins zu entscheiden gesucht, indem er es unter seiner Leitung von Breuer rein darstellen und dann mit Kalihydrat zusammenschmelzen liess, wodurch es sich, wenn man Moldenhauer's Formel zu Grunde legt, nach

$$\left.\begin{array}{r} C^{40}H^{28}O^{16} \\ \hline 4HO \\ 4O \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2C^{12}H^{12}O^{6} \\ \hline C^{14}H^{12}O^{8} \\ \hline 2CO^{2} \end{array}\right.$$

unter Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff und den Bestandtheilen von 4 Atomen Wasser umsetzte in 2 Atome *Phloroglucin*, 1 Atom *Prôtocatechusäure* und 2 Atome *Kohlensäure*.

Diese Producte entsprechen mithin ganz der Formel von Moldenhauer, und man kann sich nach denselben nun zweierlei Vorstellungen über die chemische Constitution des Luteolins machen: nach der *einen* würde es eine Phloroglucinverbindung oder der neutrale Aether von Phloroglucin mit einer Säure $= C^{16}H^{12}O^{8}$ (vereinigt unter Austritt von $4\dot{H}$ aus dem ersteren) und nach der *anderen* eine Verbindung des Morins mit einer der Protocatechusäure homologen Säure seyn, vereinigt ebenfalls unter Austritt von $2\dot{H}$, denn $C^{24}H^{16}O^{10}$ (Morin) $+ C^{16}H^{16}O^{8} - 2\dot{H} = C^{46}H^{28}O^{16}$. Jedenfalls ist dadurch die Existenz des Luteolins als eigenthümlich erwiesen.

Krameriaceae. Krameriaceen.

Krameria triandra. Die *Ratanhiagerbsäure* ist von Grabowski (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 274) auf ihre chemische Natur untersucht worden, und hat es sich dabei ergeben, dass sie ein Glucosid ist, wie solches auch schon Wittstein (Jahresber. für 1854 S. 51) erkannt hat. Grabowski kochte Ratanhiaextract mit Wasser aus, fällte den filtrirten Auszug mit Bleizucker, zersetzte den erhaltenen Niederschlag (durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure?) und digerirte die dabei erhaltene Lösung der wieder frei gemachten Ratanhiagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich eine Zucker enthaltende Flüssigkeit bildete unter Ausscheidung von

Ratanhiaroth in Gestalt eines rothbraunen Pulvers, welches nach dem Auflösen in Ammoniakliquor, Wiederausfällen mit Salzsäure und Trocknen eine der Formel $C^{52}H^{44}O^{22}$ entsprechende Zusammensetzung auswies.

Das Ratanhiaroth gibt beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat sowohl Protocatechusäure $=C^{14}H^{12}O^{8}$ als auch Phloroglucin $=C^{12}H^{12}O^{6}$ (Jahresb. für 1861 S. 169).

Der bei der Spaltung entstandene Zucker war anfangs syrupsförmig, zeigte aber nach Monate langem Stehen auch Ansätze einer Krystallisation.

Das gewöhnliche Ratanhiaextract gab beim Zusammenschmelzen ebenfalls Protocatechusäure und Phloroglucin.

Grabowski gibt keine Zusammensetzungsformel für die unzersetzte Ratanhiagerbsäure und er hat diese auch nicht für sich analysirt. Nach den vorstehenden Resultaten scheint mir auch noch keine Formel berechnet werden zu können, und wie man dieselbe auch als wahrscheinlich berechnen wollte, so würde sie von der von Wittstein aufgestellten jedenfalls sehr abweichen, indem Wittstein für das Ratanhiaroth die Formel $C^{12}H^{12}O^{3}$ und Grabowski die Formel $C^{52}H^{44}O^{22}$ bekamen. Wittstein's Erklärung der Spaltung der Ratanhiagerbsäure in Zucker und Ratanhiaroth sieht allerdings auch sehr wahrscheinlich aus, aber wohl zu berücksichtigen ist dabei, dass Wittstein die Ratanhiagerbsäure aus der Rinde direct darstellte und Grabowski das käufliche Ratanhiaextract dazu angewandt zu haben scheint, welches bekanntlich keine völlige Sicherheit über seinen Ursprung gewährt.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Papaver somniferum. Ueber das *Opium* liegt wieder eine lange Reihe von interessanten und unsere Kenntnisse von demselben sehr erweiternden und berichtigenden Mittheilungen vor. Zunächst über die eigenthümlichen

Bestandtheile desselben. Die eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums erscheinen noch immer nicht erschöpft, indem T. & H. Smith (Pharmac. Journ. and Transact. VIII, 595 u. 716) den bereits darin erkannten noch einen neuen hinzufügen, welchen sie bei ihrer fabrikmässigen Bearbeitung des Opiums zur Darstellung von Morphin etc. darin als eine sehr ausgesprochene organische Base entdeckt haben, die sie (wahrscheinlich wegen ihres bisherigen Versteckthaltens im Opium)

Cryptopin nennen. Sie vergleichen dieselbe zwar mit Morphin, Pseudomorphin, Codein, Papaverin, Thebain und Meconin, und finden sie davon bestimmt verschieden, dagegen nicht mit Narkotin, Narceïn, Metamorphin, Opianin, Porphyroxin und Rhoeadin, und haben wir sie also damit noch zu vergleichen, um zu erfahren, ob sie nicht vielleicht mit einer dieser Opiumbasen zusammenfalle, was jedoch, wie ich weiter unten hinzufügen werde, nicht der Fall zu seyn scheint.

Diese Base fanden sie in geringer Menge in der Alkohol enthaltenden Mutterlauge, woraus bekanntlich durch Ammoniak das Morphin ausgefällt worden ist, so wie auch in den Waschflüssig-

keiten von demselben, welche für die Bereitung mit jener vermischt werden. Die dadurch erhaltene Lauge wird mit verdünnter Schwefelsäure möglichst genau oder besser nicht ganz vollständig neutralisirt, der Weingeist davon abdestillirt, das rückständige Liquidum mit Wasser verdünnt, filtrirt (dabei die Retorte und das Filtrum nachgewaschen) und das Filtrat mit Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein mehr oder weniger lockerer oder pechartiger Niederschlag erzeugt, welcher ausser vielen anderen Körpern, namentlich Thebaïn, das Cryptopin enthält und zu dessen Gewinnung abfiltrirt und ausgewaschen wird. Man kocht ihn nun mit einer grossen Menge rectificirtem Spiritus aus, destillirt von dem abfiltrirten Auszuge den Weingeist ab, sammelt die in der rückständigen wässrigen Flüssigkeit ausgeschiedene pechartige Masse, löst dieselbe nach dem Abwaschen bei der Siedhitze in einer dazu hinreichenden Menge von rectificirtem Spiritus und stellt sie ruhig. Diese Lösung findet man dann am folgenden Tage durch reichlich auskrystallisirtes Thebain ganz erstarrt. Die so erhaltene und auch das Cryptopin einschliessende Krystallmasse wird auf Leinwand abtropfen gelassen, scharf ausgepresst, der Presskuchen zu Pulver zerrieben, in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung vorsichtig zum Krystallisiren verdunstet. Es schiesst dann salzsaures Thebain daraus an, von dem die abgeschiedene Mutterlauge nach weiterem Verdunsten noch einen Rest liefert. Lässt man darauf die von diesem Rest getrennte Mutterlauge ruhig stehen, so scheidet sich innerhalb einiger Wochen das salzsaure Cryptopin in der ihm so eigenthümlichen und mit der des salzsauren Thebains gar nicht zu verwechselnden Form daraus ab, worüber nachher bei demselben das Nöthige vorkommen wird. Aber darum ist die Trennung der beiden Salze bei dieser Auskrystallisirung doch keine scharf begrenzte, und das angeschossene Cryptopin daher immer noch Thebain-haltig. Das aufgetretene salzsaure Cryptopin sieht zwar massenhaft aus, beträgt jedoch wegen seiner Leichtigkeit und Zartheit doch nur äusserst wenig im Gewicht, und man kann darauf wohl durch vorsichtiges Schlämmen und Umkrystallisiren noch einen Theil des schweren Thebainsalzes daraus entfernen, aber dann hat man doch noch ein Product, welches selbst ein Doppelsalz von salzsaurem Thebain und salzsaurem Cryptopin zu seyn scheint, und welches daher durch concentrirte Schwefelsäure purpurfarbig wird (Thebain allein färbt sich damit tief blutroth und reines Cryptopin dagegen tief blau; das Gemisch von Blutroth und von Blau bedingt also jene Purpurfarbe). Man kann nun zwar die beiden Basen dadurch trennen, dass man sie aus der Mischung ihrer salzsauren Salze durch Ammoniak ausfällt, den Niederschlag abtropfen lässt und auspresst, in heissem rectificirten Spiritus auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Cryptopin sich an den Seitenwänden des Glases krystallisirt absetzt, während die Mutterlauge davon dann das Thebain liefert, inzwischen fanden es T. & H. Smith doch vortheilhafter, wenn man die direct erhaltene voluminöse Auskrystallisa-

tion von dem Thebain enthaltenden salzsauren Cryptopin sehr scharf auspresst, den Presskuchen in möglichst wenig siedendem Wasser auflöst, die Lösung heiss filtrirt, erkalten lässt, das nun in weichen blumenkohlähnlichen Massen auskrystallisirende Salzgemisch abtropfen lässt, auspresst, trocknet, pulvert und das Pulver in 6 bis 7 gleiche Portionen theilt, um diese der Reihe nach in der Weise zu behandeln, dass man zunächst eine Portion davon mit der 5fachen Menge rectificirtem Spiritus auskocht, heiss filtrirt, das beim Erkalten daraus in harten Krystallen anschiessende salzsaure Thebain aus der Lauge nimmt, mit rectificirtem Spiritus abspült und von diesem Waschspiritus der Lauge so viel zusetzt, dass sie wieder das 5fache von einer jener 6 bis 7 Portionen beträgt, um jetzt mit derselben eine zweite Portion davon in derselben Art zu behandeln, und fährt man nun fort, die noch übrigen 4 bis 5 Portionen der Reihe nach mit derselben Mutterlauge, nachdem sie mit dem Waschspiritus von dem auskrystallisirten salzsauren Thebain jedes Mal auf das 5fache von einer der 6 bis 7 Portionen versetzt worden ist, in gleicher Art zu behandeln, so erhält man einerseits reines salzsaures Thebain und anderseits eine Mutterlauge, worin sich das salzsaure Cryptopin in so weit angehäuft hat, dass sie nun bei einer freiwilligen Verdunstung wohl noch etwas salzsaures Thebain in harten Krystallen ausscheidet, die man alle Mal nach ihrem Erscheinen herausnimmt, aber darauf bald eine weissere Krystallisation in zarten Büscheln gibt, welche das salzsaure Cryptopin betreffen und dasselbe fast ganz rein liefern, wenn man sie nach ihrer vollendeten Bildung abtropfen lässt, scharf auspresst, in Wasser löst, die Lösung mit etwas Thierkohle behandelt, filtrirt und wieder krystallisiren lässt. Um nun daraus endlich das reine Cryptopin darzustellen, löst man das Salz in Wasser, fällt die Lösung mit Ammoniak, und behandelt die ausgewaschene und getrocknete Base mit Aether oder Spiritus, welche beide das Thebain leicht lösen und den etwaigen Rest desselben daher ausziehen, auf das Cryptopin aber nur wenig lösend wirken, so dass dieses mit siedendem rectificirten Spiritus regelmässig krystallisirt erhalten werden kann. (Sollte man daher diese Base nicht viel einfacher rein erhalten können, wenn man gleich von vorn herein das Gemisch von salzsaurem Thebain und Cryptopin mit Ammoniak ausfällen und das ausgeschiedene Gemisch durch Aether oder Spiritus in aufgelöstes Thebain und ungelöstes Cryptopin zu theilen suchen würde?)

Das reine Cryptopin krystallisirt in sehr kleinen und nur unter einem Mikroskop deutlich erkennbaren durchsichtigen, hexagonalen und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche auf einem von Brady hinzugefügten mikroskopischen Gesichtsfelde sehr schön dargestellt worden sind. Es ist so schwer in Spiritus löslich, dass 1 Theil davon 1265 Theile zur Lösung bedarf. (Alkohol löst dagegen Morphin, Codein, Thebain und Narcein leicht.) Aether löst das Cryptopin (gleichwie das Narcein) kaum auf (Thebain, Codein und Narcotin dagegen sehr leicht). Das Cryptopin ist farblos, geruch-

los, schmeckt bitter, aber bald darauf der Pfeffermünz ähnlich eigenthümlich kühlend. Es schmilzt beim Erhitzen in einer Glasröhre nicht eher als bei +203°,3 und erstarrt darin bei +171° strahlig krystallinisch, aber in höherer Temperatur wird es mit Entwickelung von brenzlichen ammoniakalischen Dämpfen völlig zerstört und die zurückbleibende Kohle lässt sich völlig verglimmen. Das Cryptopin löst sich leicht in Chloroform, dagegen nicht in Benzol und in Terpenthinöl. Es ist weder in Ammoniakliquor noch in den Laugen der fixen Alkalien löslich (Pseudomorphin ist in den letzteren löslich, aber nicht in dem ersteren). Cryptopin färbt sich durch concentrirte Salpetersäure dauernd orangegelb (Morphin und Pseudomorphin dagegen roth, in Gelb übergehend). Neutrales Eisenchlorid verändert das Cryptopin nicht (färbt aber Morphin und Pseudomorphin dunkelblau). Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cryptopin rein blau, und diese Farbe verschwindet allmälig nur mit dem Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft, kann aber dann wieder hervorgerufen werden, wenn man die dünn gewordene Flüssigkeit ab- und concentrirte Schwefelsäure wieder aufgiesst (dagegen färbt die concentrirte Schwefelsäure das Thebain blutroth, Narcein gelb, Morphin und Codein gar nicht, Pseudomorphin dunkelbraun und das Papaverin auch wohl blau, aber nur vorübergehend, und ein Körnchen Salpeter verwandelt die blaue Farbe rasch durch Grün in Orange, während die blaue Färbung beim Cryptopin durch Salpeter in bleibendes Grün übergeht). Diese Reactionen, welche die Eigenthümlichkeit des Cryptopins und die Verschiedenheit von anderen Opiumbasen ausweisen sollen, habe ich nach Anderer Angaben theilweise auch auf Narkotin und Narcein ausgedehnt. Metamorphin und Rhoeadin dürften dabei wohl kaum in Frage kommen. Weitere Verschiedenheiten kommen noch im Folgenden vor.

Die Elementar-Analyse des Cryptopins ergab Resultate, welche der Formel $C^{46}H^{50}NO^{5}$ entsprechen, worin ein sehr mächtiger Beleg für die Eigenthümlichkeit desselben liegt.

Das Cryptopin ist eine so starke Base, dass es selbst die stärksten Säuren vollkommen sättigt, worin es sich dem Morphin, Codein und Thebain anschliesst, während es sich dadurch sehr weit von Narkotin, Narcein, Papaverin und Meconin entfernt (das Meconin ist jedoch — Jahresb. für 1862 S. 157 — ein stickstofffreier neutraler Körper, wahrscheinlich ein Alkohol).

Die *Salze* des Cryptopins haben eine besondere Neigung, sich in Gestalt einer Gallert auszuscheiden, wie solches wohl vom Cusconin (Aricin), aber von keiner der anderen Opiumbasen bekannt ist. Vor allen bietet diese Eigenschaft das

Salzsaure Cryptopin dar. Löst man es in 10 bis 20 Theilen heissem Wasser, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer Krystallmasse, löst man es aber in 30 und mehr Theilen heissem Wasser, so bildet die Lösung beim Erkalten eine der Gelatine ähnliche, aber nicht ganz so klare Gelee, welche auf einer flachen Schale in einer gewissen höheren Temperatur zu durchsichtigen

und hornartigen Schuppen eintrocknet, während sie durch Verdunsten bei +38° in strahlige Büschel von platten und gestreiften Prismen übergeht. Beim ruhigen Stehen kann jene Gallert oft lange unverändert bleiben, zuweilen sich aber auch in dieselben Krystallbüschel verwandeln.

In dem auf S. 716 der citirten englischen Zeitschrift gemachten Nachtrage finden sich die Analysen von 2 salzsauren Salzen vorgelegt, einem *neutralen* $=C^{46}H^{50}NO^{5}+HCl+5\dot{H}$ und einem *sauren* $=C^{46}H^{50}NO^{5}+2HCl+6\dot{H}$, aber es ist dabei nicht gesagt worden, wie sie sich bilden und ob beide oder nur das eine davon die Neigung zur Bildung einer Gelée besitzt. Nur von dem die Gelée bildenden Salze ist erwähnt worden, dass es 3 Mal schwerer in Wasser und umgekehrt in Alkohol etwas leichter löslich sey als salzsaures Morphin. — Die Gelée-Bildung dürfte daher vielleicht das neutrale Salz betreffen.

Ein *salzsaures Cryptopin-Platinchlorid* $=(C^{46}H^{50}NO^{5}+HCl)^{2}+PtCl$ soll sich aus dem salzsauren Salz durch Platinchlorid niederschlagen, ist aber nicht weiter beschrieben worden.

Ferner haben T. & H. Smith die Salze des Cryptopins mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Thebolacticsäure und Essigsäure dargestellt, aber davon nur angegeben, dass sie alle in schönen und deutlichen Formen krystallisiren.

Das Cryptopin kommt im Opium in einer nur sehr geringen und unter den übrigen eigenthümlichen Bestandtheilen desselben wohl geringsten Menge vor. Um z. B. eine Quantität von 5 Unzen salzsaurem Cryptopin zu erzielen, war die vom Morphin abfiltrirte Mutterlauge erforderlich, welche bei der Bearbeitung von nicht weniger als 4 bis 5 Tonnen (1 = 2240 Pfund à 500 Grammen) Opium erhalten worden war, woraus wir noch erfahren, einerseits, in welcher Masse T. & H. Smith das Opium fabrikmässig bearbeiten, dass ferner etwa 30 bis 37000 Pfund Opium erforderlich sind, um 1 Pfund salzsaures Cryptopin zu gewinnen, und dass dasselbe also wohl nur bei der Bearbeitung so grosser Mengen von Opium zu entdecken war, und anderseits dass es bei der gewöhnlichen Bearbeitung des Opiums in der Mutterlauge vom Thebain zu suchen seyn würde, wenn wir es einmal finden wollten, mit der es bisher, meist auch wohl zugleich mit dem vernachlässigten Thebain verloren gegangen ist. Aus einer solchen zufällig aufbewahrten Mutterlauge erhielten auch T. & H. Smith nicht unwesentliche Mengen von Cryptopin.

Pseudomorphin (Phormin). Diese bekanntlich 1835 von Pelletier entdeckte und nur nach dessen Angaben bekannte Opiumbase ist von Hesse (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLI, 87) der Vergessenheit und der Anzweifelung ihrer Existenz entzogen worden. Die geringe Menge, welche von dieser Base im Opium vorkommt und die eben so unklare als unvollständige Isolirungsweise aus dem Opium, welche Pelletier angegeben hatte, waren nämlich bisher Ursache, weshalb man sie im Opium entweder nicht

suchte oder nicht fand, und weshalb selbst Anderson (Jahresb. für 1863 S. 44) ihre Existenz in Zweifel ziehen konnte, während nun Hesse's Versuche einen neuen Beweis von Pelletier's Genauigkeit und Sicherheit in seinen Beobachtungen und Angaben liefern.

Zur Darstellung bereitet man am zweckmässigsten aus dem Opium das wohl bekannte Gemisch oder Doppelsalz von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein (Jahresb. für 1851 S. 125), wie es nach Gregory's Vorschrift leicht erhalten wird, löst dasselbe in Alkohol auf und versetzt die Lösung mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss. Es scheidet sich dann bloss das Morphin ab, während Pseudomorphin und Codein gelöst bleiben. Die Flüssigkeit wird nun von dem Morphin abfiltrirt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, der Alkohol davon abdestillirt, das rückständige Liquidum durch gute Thierkohle filtrirt und das Filtrat mit verdünntem Ammoniakliquor bis zur alkalischen Reaction versetzt. Dadurch schlägt sich das Pseudomorphin nieder (während das Codein in Lösung bleibt und in bekannter Weise durch Kochen mit Kalilauge daraus abgeschieden erhalten werden kann). Das abgeschiedene Pseudomorphin wird dann abfiltrirt, gut ausgewaschen, in der möglichst kleinen Menge Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat genau mit nur so viel Ammoniakliquor vermischt, dass die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nur eben noch schwach röthet, wodurch nun reines Pseudomorphin niederfällt, was man abfiltrirt, auswäscht, mit Salzsäure in das leicht krystallisirende salzsaure Salz verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren mit Wasser reinigt, um endlich das reine Pseudomorphin durch Ammoniak daraus niederzuschlagen, auszuwaschen, abzufiltriren und zu trocknen. (Aus diesen Resultaten folgt also dass das Pseudomorphin bei den gewöhnlichen Bearbeitungen des Opiums zur Gewinnung von Morphin und Codein wohl theilweise in das Codein, aber vorzugsweise in das Morphin verschleppt und damit verbraucht wird).

Das reine Pseudomorphin bildet einen weissen und fein krystallinischen Niederschlag, der noch in der Flüssigkeit seideglänzend erscheint, was auch nach dem Abfiltriren und Trocknen noch etwas der Fall ist, aber beim längeren Liegen im Exsiccator ganz verloren geht, so dass man es dann in matten weissen Stücken vor sich hat, die jedoch beim Zertheilen in Wasser den Seideglanz sogleich wieder annehmen. Fällt man es aus einer *kalten* Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so tritt es in Gestalt eines voluminösen, dem Thonerdehydrat ähnlich aussehenden Niederschlags auf, der die Poren des Filters leicht verstopft und zu einer anfangs matten, weissen und endlich durchscheinend hornartigen Masse eintrocknet. Will man es daher in den leicht abfiltrirbaren und nach dem Trocknen fein krystallinischem Zustande erhalten, so muss es aus einer *heissen* Lösung mit Ammoniak abgeschieden werden.

Diese Base ist merkwürdig unlöslich, sie löst sich nämlich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff,

in verdünnter Schwefelsäure und in einer Lösung von kohlensaurem Natron. Dagegen löst sie sich leicht in Kalilauge, Natronlauge und etwas auch in Kalkmilch. Ammoniakliquor löst nur wenig davon auf, aber mit Ammoniak gesättigter Weingeist löst es leicht auf. Sie reagirt nicht alkalisch, auch wird die geringste Menge von Salzsäure nicht durch sie neutralisirt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Pseudomorphin allmälig mit olivengrüner Farbe auf, und concentrirte Salpetersäure bildet damit eine orangerothe Lösung, deren Farbe aber bald, wie beim Morphin, in Gelb übergeht. Eisenchlorid löst es mit blauer Farbe auf.

Das Pseudomorphin und seine Salze sind geschmacklos. Es scheint 2 Atome Krystallwasser zu enthalten, die es im Exsiccator theilweise und bei $+120^{\circ}$ völlig verliert, und legt man dann die weisse matte Masse in Wasser, so nimmt sie, gleichwie auch langsam an der Luft, wieder Wasser auf und dadurch Seideglanz an. Ueber $+120^{\circ}$ wird das Pseudomorphin ohne vorheriges Schmelzen verkohlt, und erhitzt man es auf einem Platinblech, so brechen aus der Masse bald russende Flämmchen hervor, mit Zurücklassung einer Kohle, die nur schwer und langsam vollständig verbrannt werden kann, woraus Hesse es erklärt, wie Pelletier bei der Elementar-Analyse ein von dem seinigen ganz abweichendes Resultat hat erhalten können. Denn während Pelletier darin nur 52,74 Proc. Kohlenstoff fand, erhielt Hesse bei seiner Analyse 67,57 bis 67,89 Procent davon und für die übrigen Elemente solche Zahlenwerthe, dass sie mit der von ihm berechneten Formel $C^{34}H^{38}NO^{8}$ sehr gut übereinstimmen, in Folge welcher sich das Pseudomorphin nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Sauerstoff von dem Morphin ($=C^{34}H^{38}NO^{6}$) unterscheidet.

Das krystallisirte Pseudomorphin ist daher $=C^{34}H^{38}NO^{8}+2\dot{H}$, und der Wassergehalt beträgt 5,6 Procent.

Die Bereitung der Salze ist nicht schwierig, weil die der meisten aus dem leicht herstellbaren salzsauren Pseudomorphin geschieht, und Hesse hat davon die folgenden mehr oder weniger genauer untersucht:

Salzsaures Pseudomorphin $= C^{34}H^{38}NO^{8}+HCl+2\dot{H}$ ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich bei dem Verdunsten seiner Lösung in Wasser in losen Häufchen abscheidet. Es ist unlöslich in verdünnter Schwefelsäure und in Alkohol, und in Wasser so schwer löslich, dass 1 Theil Salz davon 70 Theile bei $+20^{\circ}$ zur Lösung bedarf, welche dann stark sauer reagirt, aber geschmacklos ist.

Salzsaures Pseudomorphin-Platinchlorid $= C^{34}H^{38}NO^{8}+HCl+PtCl^{2}$ ist ein gelber amorpher Niederschlag, den Platinchlorid in einer Lösung des salzsauren Salzes hervorbringt und der etwas in Salzsäure löslich ist.

Schwefelsaures Pseudomorphin $= C^{34}H^{38}NO^{8}+\dot{H}\dddot{S}+6\dot{H}$ scheidet sich ab, wenn man eine heisse verdünnte Lösung des salzsau-

ren Salzes mit einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Natron vermischt und erkalten lässt. Ein Zusatz von etwas Schwefelsäure beschleunigt die Abscheidung. Man erhält dabei das Salz in kleinen weissen Blättchen, die dem Gyps ähnlich aussehen und wahrscheinlich bisher dafür gehalten worden sind. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich, in siedendem Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure schwerer löslich, und in kaltem Wasser so schwer löslich, dass 1 Theil Salz 422 Theile davon bei +20° zur Lösung bedarf. Die Lösung in Wasser röthet deutlich Lackmuspapier.

Oxalsaures Pseudomorphin = $C^{34}H^{38}NO^{8} + \dot{H}\ddot{\overline{C}} + 6\dot{H}$ bildet, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes mit einer äquivalenten Menge von oxalsaurem Ammoniak versetzt, einen weissen aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich in heissem Wasser nur schwer löst und davon bei +20° die 1940fache Menge bedarf. Die Lösung reagirt deutlich sauer.

Weinsaures Pseudomorphin erzeugt sich durch Auflösen des Pseudomorphins in Weinsäure und bildet kleine weisse, in Wasser schwer lösliche Prismen.

Salpetersaures Pseudomorphin bildet kleine weisse, in Wasser schwer lösliche Blättchen.

Chromsaures Pseudomorphin ist ein gelber aus feinen Prismen bestehender und in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Jodwasserstoffsaures Pseudomorphin besteht aus blassgelben und in Wasser schwer löslichen Blättchen.

Salzsaures Pseudomorphin - Goldchlorid bildet einen gelben amorphen, in Wasser unlöslichen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag, und

Salzsaures Pseudomorphin - Quecksilberchlorid scheidet sich, wenn man die heisse Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid versetzt, sogleich in kleinen, farblosen und sich in Salzsäure höchst schwer lösenden Prismen ab.

Durch diese verdienstliche Arbeit haben wir nun das wenig beachtete Pseudomorphin eben so gut kennen gelernt wie die übrigen ungleich leichter zugänglichen Opiumbasen, und ventilirt Hesse in Betreff desselben auch noch die Frage, ob es nicht wegen seiner Zusammensetzung aus Morphin durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff erzeugt werde, sey es in dem Mohnsaft schon natürlich oder durch den Einfluss der Reagentien, welche bei seiner Ausscheidung aus dem Opium angewendet werden. Aber da das Opium höchstens nur 0,02 Proc. und meist noch viel weniger davon enthält, und da er bei einer ähnlichen Behandlung des Morphins, wie die zur Isolirung desselben aus Opium erforderlich war, kein Pseudomorphin bekam, so erscheint ihm die Erzeugung dieser Base aus Morphin in der erwähnten Art nicht wahrscheinlich. Dagegen glaubte er vielmehr annehmen zu dürfen, dass das von Schützenberger (Bullet. de la Soc. chim. Sept. 1865 S. 176) aus Morphin dargestellte

Oxymorphin $=C^{34}H^{38}NO^{8}$ mit dem Pseudomorphin identisch sey (und wahrscheinlich wird diese Base auch bei der Reaction mit Silberoxyd auf Morphinsalze erzeugt, welche Horsley (Jahresb. für 1863 S. 142) als so characterisch für Morphin angegeben hat). Ich habe über die in das Jahr 1865 gehörende Mittheilung von Schützenberger nicht referirt, weil solche Zersetzungsproducte nur dann ein pharmaceutisches Interesse gewähren, wenn sie eine Bedeutung haben oder erlangen, wie z. B. der hier von Hesse ausgesprochene Zusammenhang desselben mit der Pseudomorphin, und hole ich daher jetzt das damals Uebergangene nach.

Das Oxymorphin erzeugt sich nach Schützenberger, wenn man die Lösungen gleicher Atome von salzsaurem Morphin und salpetrigsaurem Silberoxyd vermischt; es scheidet sich zunächst Chlorsilber ab, und wird die Flüssigkeit dann auf +60° erhitzt, so erfolgt eine reichliche Entwickelung von Stickoxydgas, wobei sie sich gelb färbt und eine alkalische Reaction annimmt. Der grösste Theil der Verwandlungsproducte hat sich dann ausgeschieden und mit dem Chlorsilber gemengt. Behandelt man nun den gesammelten Niederschlag mit schwacher Salzsäure, so gibt die dann von Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit beim Krystallisiren das salzsaure Oxymorphin in schönen Krystallen $=C^{34}H^{38}NO^{8}+HCl$, welche in Alkohol unlöslich und auch in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, bitter schmecken, aber auf den Organismus keine Reaction auszuüben scheinen, und woraus man durch Ammoniak das reine Oxymorphin abscheiden kann, welches dann perlmutterglänzend und fein krystallinisch auftritt, und sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht auflöst.

Vermischt man ferner die Lösungen von salzsaurem Morphin und salpetrigsaurem Silberoxyd in der Siedhitze und lässt man diese Erhitzung dann noch etwas länger einwirken, operirt aber dann eben so weiter wie vorhin, so erhält man schliesslich ein Product, $C^{34}H^{42}NO^{10}$, was somit als das Hydrat des Oxymorphins $=C^{34}H^{38}NO^{8}+2\dot{H}$ angesehen werden kann.

Alle diese Verhältnisse des Oxymorphins stimmen daher mit dem des Pseudomorphins so völlig überein, dass nur, wie auch Hesse bemerkt, der bittere Geschmack des salzsauren Salzes davon abweicht, in Folge dessen man es vielleicht als eine isomerische Modification vom Pseudomorphin betrachten könnte.

In dieser Verwandlung scheint mir aber auch eine beachtenswerthe Reaction zur Nachweisung des Morphins vorzuliegen.

Opiumsorten. Die darüber gemachten Mittheilungen schliessen zum Theil wichtige Neuigkeiten ein:

Opium aegyptiacum. Wegen des *ägyptischen Opiums* bestätigt auch Finckh in seiner Abhandlung über das türkische Opium, aus welcher ich gleich nachher bei diesem referiren werde, meine in den Jahresberichten für 1864 S. 91 und für 1865 S. 61 gemachten Nachweisungen, nämlich dass in Aegypten nur noch so wenig Opium gewonnen wird, um vielleicht nicht einmal den eig-

nen Verbrauch zu decken, viel weniger also um exportirt werden zu können, und dass alles im europäischen Handel unter dem Namen „ägyptisches Opium" bekanntlich häufig genug cursirende Opium ein in Smyrna fabricirtes Artefact betrifft, wahrscheinlich aus türkischem Opium mit $^1/_4$ Gummi arabicum etc.

Opium persicum. Vom *persischen Opium* hat Finckh 2 Stücke durch Baur aus Constantinopel bekommen, deren Beschreibung er seiner gleich folgenden Abhandlung über das türkische Opium anschliesst, und welche angeblich eine Güte besitzen, in welcher es jetzt nicht mehr im Handel anzutreffen sey.

Das *eine* Stück ist die Hälfte eines Brodes, vollkommen platt gedrückt, fast 1 Zoll dick, auf der einen Seite mit einem mit der Rückenfläche nach aussen gerichtetem Traubenblatt und auf der anderen Seite mit weissem Papier bedeckt. Die Opiumsubstanz im Innern ist caffeebraun, weder porös noch körnig, sondern völlig homogen und ohne Beimengung von fettem Oel, womit das feine persische Opium gegenwärtig versetzt wird.

Das *andere* Stück ist eine sehr ähnliche, aber heller gefärbte und in einen Darm eingeschlossene Opiummasse.

In diesen persischen Opiumproben fand Finckh 12 bis 14 Proc. Morphin, und können daher dieselben als ein vorzügliches und zulässiges Opium angesehen werden.

Anschliessend an diese beiden Proben macht Finckh noch Mittheilungen von einigen anderen Arten des persischen Opiums, die offenbar unter denen ihre Repräsentanten finden, über welche ich in den Jahresberichten für 1860 S. 62, 1861 S. 59, 1862 S. 71 und 1863 S. 44 bereits berichtet habe. — Den vorhin erwähnten 2 Arten reiht sich am nächsten

Das *persische Stangen-Opium* an, welches 10 Procent Morphin enthält und in 3 bis 4 Linien dicken und $5^1/_2$ Zoll langen, einem Pflaster ähnlich aussehenden Stangen vorkommt, die in ein weiches und geglättetes Papier so eingewickelt sind, dass die beiden Enden derselben etwas frei hervorstehen. Zur Befestigung des Papiers sind sie in der Mitte mit einem Faden von Baumwolle lose umbunden. Die Opiumsubstanz ist eine mit Mohnöl völlig homogen gemengte, hellbraune, zwischen den Fingern erweichende, aber nicht daran klebende Masse.

Das *gewöhnliche persische Opium* kommt in Broden von etwa 12 Unzen Gewicht in den Handel, welche plattgedrückt eiförmig, 5 bis 6 Zoll lang und 3 bis 4 Zoll dick sind. Die *besseren* Qualitäten sind ganz in Platanenblätter gehüllt, die *geringeren* Qualitäten dagegen nur mit Bruchstücken verschiedener Blätter bestreut. Die Opiumsubstanz derselben ist weich, hellbraun und völlig homogen, klebt nicht an die Finger und lässt beim Druck kleine Oeltröpfchen hervorquellen. Die besseren Qualitäten enthalten 8 bis 10 und die geringeren nur 5 bis 6 Proc. Morphin.

Die angegebenen Procente von Morphin in allen diesen Arten scheinen von Finckh bestimmt worden zu seyn. Ueber den im persischen Opium gefundenen vielen Zucker bemerkt Finckh nichts.

Opium turcicum. Nachdem Baur von dem *türkischen Opium* mir gütigst mehrere Arten neuerer Production mitgetheilt und ich auch in den Jahresberichten für 1863 S. 43 und für 1864 S. 91 Bericht darüber erstattet hatte, hat auch Finckh (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 1—10) von Baur nicht allein dieselben Arten, sondern auch noch eine lange Reihe von Arten der gegenwärtigen Production dazu und daneben auch noch verschiedene Nachrichten über deren Bereitungsweise und pharmacognostischen Verhältnisse im Allgemeinen erhalten, welche ausweisen, dass darin allmälig mehrere Abänderungen eingeführt worden sind, und die nun von Finckh darüber herausgegebene Abhandlung verdient daher wegen der sie begründenden Quelle auch ein specielles Referat.

Die *Gewinnung* geschieht an den halbreifen Kapseln des rothen, seltener weissblühenden Mohns durch Querschnitte mit einem einfachen Messer, und Kreuzschnitte sollen nicht gemacht werden. Der dann ausfliessende und durch Abtrocknen sehr verdickte Milchsaft wird mittelst eines Messers abgenommen und je nach den verschiedenen sogenannten Opium-Districten auf dreierlei Weise behandelt:

a) auf ein Mohnblatt (seltener Traubenblatt oder Platanenblatt) gebracht und zu kleinen Broden in der Weise vereinigt, dass sie im Innern aus den kleineren Portionen bestehen, welche Merck bekanntlich *samenähnliche Thränen* nennt und für das smyrnaer Opium als sehr characteristisch aufstellt. Diese Beschaffenheit soll aber jetzt ausschliesslich nur noch das nachher angeführte *Magnesia-Opium* besitzen, was also Constantinopel viel näher als Smyrna gewonnen wird.

b) in ein geeignetes Gefäss gebracht, nach gehöriger Ansammlung gelinde erwärmt, ohne Kneten zu Broden geformt und mit einem Mohnblatt umgeben. Bei guten Opiumarten ist diese Behandlungsweise jetzt die gewöhnlichste.

c) in ein geeignetes Gefäss gebracht, nach der Ansammlung zu einer gleichförmigen Masse geknetet und zu Broden geformt. Diese im Innern ganz homogenen Massen betreffen die geringen und nicht selten gefälschten Opiumarten.

Die *Eintheilung* der türkischen Opiumarten von Merk in die 2 bekannten Reihen: *smyrnaer* und *constantinopolitaner* Opium ist gegenwärtig nicht mehr weder merkantilisch noch pharmacognostisch zu rechtfertigen, theils weil nur noch die eine angeführte Opiumart von Magnesia mit samenähnlichen Thränen existirt, theils weil das in allen kleinasiatischen Opiumdistricten producirte Opium eben so wohl auf dem Markt in Smyrna als auf den in Constantinopel gebracht wird, und theils weil die Beimischung von Stückchen der Epidermis und des Gehäuses von Mohnkapseln in dem Opium aus fast allen Opiumdistricten vorkommen kann. Ein damit gemengtes Opium wird darröse Waare genannt und, obschon arm an Morphin, wegen des billigeren Preises von Morphin-Fabrikanten gesucht.

Die *Grösse* und *Umhüllung* der Brode ist im Allgemeinen so beschaffen, dass das Opium aus den, Constantinopel zunächst be-

legenen Opiumdistricten meist kleine, oft nur 2 bis 3 Unzen schwere Kuchen bildet, welche immer in Mohnblätter, selten in Traubenblätter gehüllt, aussen in der Regel platt und nicht mit Rumexsamen bestreut sind, während die in den Smyrna näher belegenen Districten gewonnenen Opiumbrode wegen ihrer weicheren Beschaffenheit stark mit Rumexsamen bestreut sind.

Opiumbrode ohne alle Mohnblätter oder damit bloss auf der unteren Seite bedeckt zeigen sich nur zuweilen einmal aus den Smyrna zunächst belegenen Opiumdistricten, wie z. B. aus Angora.

Wie man sieht, so stimmen diese Nachweisungen über Eintheilung, Grösse und Umhüllung der Stücke mehr oder weniger nicht mehr mit den Angaben selbst der neuesten Lehrbücher der Pharmacognosie überein, und müssen diese also darin eine entsprechende Berichtigung einführen.

Die *Farbe* des Opiums ist bei dem, welches bei feuchtem Wetter gewonnen wird, immer dunkler als bei dem, welches bei trockner Witterung erzielt wurde, aber sie ist nicht davon abhängig, dass in einzelnen Gegenden helleres und in anderen dunkleres Opium producirt würde.

Die von Baur erhaltenen Opiumarten benennt Finckh nun nach den Provinzen oder Städten, in deren Umgegend sie gewonnen werden, und er ordnet sie dann wieder in zwei Reihen, je nachdem die Productions-Localitäten derselben näher nach Smyrna oder näher nach Constantinopel belegen sind, und er nennt sie danach wie folgt:

a. *Anatolisches Opium*, wenn die Quellen desselben näher nach Constantinopel liegen, und dahin gehören:

1. *Gheiwé-Opium* aus dem 8 bis 10 Stunden von Constantinopel entfernten District *Gheiwé* oder *Géwe*.

Dasselbe bildet kleine, 2 bis 3 Unzen schwere, platte, am Rande abgerundete und so in 2 fest anliegende Mohnblätter gehüllte Kuchen, dass die Mittelrippe der Blätter auf beiden flachen Seiten derselben mitten durch liegt, und dass, was besonders characteristisch ist, die Oberseite der Blätter nach aussen gerichtet ist, wodurch die Oberfläche ein *glattes* Ansehen hat. Die Opiumsubstanz darin besteht aus bald helleren bald dunkleren Schichten und zeigt keine samenähnliche Thränen.

Dieses Opium wird von einem rothblühenden Mohn mit kleinen grauschwarzen Samen gewonnen. Es enthält 12 bis 15 Procent Morphin und kann als das feinste türkische Opium angesehen werden.

2. *Amasia-Opium* kommt in Kuchen vor, welche dieselbe Grösse und Form wie die des Gheiwé-Opiums besitzen, sich aber schon beim ersten Anblick durch die Art der Einhüllung in Mohnblätter davon unterscheiden. Die beiden Mohnblätter sind nämlich weniger sorgfältig und in der Regel kreuzweise auf die Flächen der platten Kuchen gelegt, allerdings eben so, dass die Mittelrippe derselben mitten durch auf den Flächen liegt, aber mit der Unterseite nach aussen gerichtet, in Folge dessen die hervorstehenden

Mittel- und Seitenrippen derselben der Oberfläche der Brode ein *rauhes* Ansehen ertheilen. Die Opiumsubstanz im Innern der Brode ist eine fast homogene Masse (Farbe? Morphingehalt?).

3. *Malattia* (Malatiah)-*Opium* bildet äusserst schön und sorgfältig gearbeitete, platte, oval-rundliche und 4 bis 5 Unzen schwere Kuchen, welche mit 2 Mohnblättern so eingehüllt sind, dass die Mittelrippe auf den Flächen mitten durch liegt, die Basis des einen Blatts der Spitze des anderen genähert und die Unterseite des Blatts nach aussen gerichtet ist. Der Rand der Kuchen verflacht sich an beiden Seiten zu einer scharfen Kante, an der die Blätter meist abgerieben sind, und nie finden sich die Blattlappen des einen Blatts auf die andere Fläche des Kuchens hinübergeschlagen, sondern sie scheinen an dem Rande abgeschnitten worden zu seyn. Die Opiumsubstanz im Innern ist vollkommen gleichförmig, aber meist arm an Morphin.

4. *Magnesia* (Manissa)-*Opium* betrifft ausgezeichnete, 1 bis 4 Unzen schwere und rundliche oder ovale Brode, die durch gegenseitigen Druck häufig unregelmässig und unansehnlich geworden sind, und welche sowohl mit Mohn- oder Traubenblättern eingehüllt als auch aussen mit Rumex-Blüthen (Früchten?) bestreut worden sind. Die Opiumsubstanz im Innern, welche ursprünglich noch sehr weich gewesen zu seyn scheint, besteht, wie oben schon als für die gegenwärtige Zeit noch sehr characteristisch bemerkt, aus zusammengeklebten samenähnlichen Thränen.

Die letzteren 3 Arten erscheinen wegen ihrer Form und Grösse auf den ersten Blick dem Gheiwé-Opium sehr ähnlich und werden daher als ein solches auch wohl in den Handel gebracht, aber sie unterscheiden sich davon schon durch eine andere Art der äusseren Umhüllung. Ganz dasselbe gilt auch für 2 Arten aus Macedonien, welche Finckh erhielt und beschreibend gleich daran reiht. Ordnen wir nun aber der leichteren Uebersicht wegen die zahlreichen Varietäten vom Opium nach den Erdtheilen zu *Reihen*, nach den Ländern darin zu *Sorten* und endlich nach den Provinzen derselben zu *Arten*, so gehört das macedonische Opium den europäischen Sorten und Arten an, und werde ich dasselbe daher nachher folgen lassen.

b. *Smyrnaisches Opium*, wenn die Productionsorte desselben näher nach Smyrna belegen sind. Davon bekam und beschreibt Finckh die folgenden Arten:

1. *Balukhissar-Opium*. Balukhissar betrifft die Haupt-Productions-Provinz für das sogenannte smyrnaer Opium. Dasselbe bildet grosse, unförmige, 4 bis 12 Unzen schwere Brode, deren Form ursprünglich eine eirunde gewesen, aber durch gegenseitigen Druck unregelmässig geworden zu seyn scheint. Die Brode sind unregelmässig mit mehreren Mohnblättern umgeben und ausserdem mit Rumex-Blüthen (Früchten?) bestreut. Die *Opiumsubstanz* besteht aus abwechselnd helleren und dichteren Schichten, zeigt nie samenähnliche Thränen, ist sehr reich an Morphin und daher sehr gesucht.

2. *Kutajah-Opium* bildet unregelmässige und meist nur halb so grosse Brode wie das vorhergehende Opium. Diese Brode sind rundlich, etwas plattgedrückt, mit mehreren Schichten unregelmässig auf einander gelegter Mohnblätter umgeben und mit Rumex-Blüthen (Früchten?) bestreut. Die Opiumsubstanz im Innern ist der der vorigen Sorte ähnlich beschaffen und sehr reich an Morphin.

3. *Tauschan-* oder *Tauschanly-Opium* betrifft 3 bis 5 Unzen schwere Brode, welche doppelt so lang als breit, unförmig, mit tiefen Eindrücken versehen, unregelmässig in Mohnblätter gehüllt und nur wenig mit Rumex-Blüthen (Früchten?) bestreut sind. Die Opiumsubstanz im Innern ist schichtenförmig und reich an Morphin.

4. *Angora-* oder *Engiri-Opium* kommt in 6 bis 8 Unzen schweren, in der Art fast kreisrunden Broden vor, dass sie ursprünglich kugelrund gewesen und erst durch das Liegen abgeplattet zu seyn scheinen, zumal sich nur die eine untere Fläche derselben, was sehr characteristisch ist, mit einem Mohnblatt bedeckt zeigt, auf welches man wahrscheinlich die noch weichen Kugeln zum Trocknen legte. Dieses Opium ist eine meist geringe oder verfälschte Waare und in seiner inneren Substanz zwar gleichförmig, aber häufig mit Abschabsel von Mohnköpfen vermischt.

5. *Kara-Hissar-Opium* bildet schön gearbeitete, 8 bis 12 Unzen schwere, kugelförmige, unten abgeplattete Brode, welche in Mohnblätter gehüllt und mit Rumex-Früchten bestreut sind. Die Umhüllung ist so angebracht, dass 6 bis 8 Mohnblätter von der Spitze bis zur Basis der Brode verlaufen, deren Oberfläche nach aussen gerichtet ist, und dass die Mittelrippe eines Blatts auf der unteren abgeplatteten Fläche der Brode mitten durch anliegt. Die Opiumsubstanz im Innern ist homogen und arm an Morphin. Diese Art ist in England beliebt, aber wohl nur wegen ihrer schönen Form.

Ciguiti-Opium repräsentirt unförmige, 6 bis 8 Unzen schwere, in Mohnblätter gehüllte und mit Rumex-Früchten bestreute Stücke mit tiefen Eindrücken. Es zeigt weder samenähnliche Thränen noch ungleiche Schichten, ist meist mit Mohnkapselstückchen gemengt und sonst wie verfälscht, kann aber doch zuweilen reich an Morphin seyn. — Einzelne Stücke davon finden sich fast unter allem von Smyrna aus in den Handel gebrachten Opium.

Diese Nachweisungen zeigen offenbar, dass in die Production des Opiums in Kleinasien gewisse Veränderungen eingeführt worden sind, welche die von Merck gemachte Eintheilung der Arten desselben in *constantinopolitaner* und *smyrnaer* nach der von demselben begründeten Art nicht mehr völlig rechtfertigen. Solche Abänderungen können aber auch gerade nicht überraschen, weil dergleichen in ihrer Art ja auch bei anderen Industriezweigen vorkommen, wenn wir sie nur erfahren, wie dies hier durch Baur und Finckh geschehen. Aber dafür zeigen die Constantinopel näher fabricirten Opiumarten einerseits und die Smyrna näher erzielten Arten anderseits unter sich augenscheinlich doch wieder eine andere neue Uebereinstimmung, welche die pharmacognostische Be-

stimmung derselben in der Praxis zu erleichtern im Stande ist, nämlich in der Form und Grösse. Denn während die ersteren nur *kleine* und käseförmig *plattrunde Kuchen* bilden, erscheinen die letzteren als *grössere* und *runde* oder *rundliche* und nur durch Druck ungleich verformte *Klumpen* (Brode) und wollen wir diese beiden Reihen nicht mehr so, wie Merck, summarisch überschreiben, so dürften wir sie mit Baur und Finckh auch *anatolisches* und *smyrnaisches Opium* nennen können, um die einzelnen Arten derselben dann weiter durch verschiedene Umhüllungsweisen und andere Attribute speciell zu characterisiren, wobei aber noch nachzuweisen übrig bleiben würde, ob auch die noch aus anderen Productionsplätzen in beiden Kreisen exportirten Opiummassen in die correspondirenden Grössen und Formen gebracht werden, indem sie durch die vorstehende Uebersicht noch nicht alle getroffen zu seyn erscheinen, wiewohl solches sehr wahrscheinlich ist, weil eine nur äussere Verhältnisse betreffende neu eingeführte, allgemein bekannt und beliebt gewordene Sitte sich leicht weiter zu verbreiten und ohne dringende Gründe nicht leicht wieder verändert zu werden pflegt. Natürlich folgt aus einer solchen nach äusseren Verhältnissen möglichen Kunde von der speciellen Herkunft keineswegs der Werth der inneren Opiumsubstanz, weil derselbe ja nur nach gewissen anderen Eigenschaften und namentlich nach dem, selbst für einerlei Art sehr variirenden Gehalt an Morphin richtig beurtheilt werden kann, und wäre es daher auch sehr verdienstlich gewesen, wenn Finckh in allen den aufgeführten Opiumarten den Gehalt an Morphin bestimmt und, da sie doch wohl alle gute Originale waren, dadurch eine allgemeine Norm über den ungleichen Werth derselben vorgelegt hätte, zumal das Opium aus Kleinasien ja gerade so gut wie ausschliesslich die Bestimmung hat, zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken verwendet zu werden. Uebrigens führt Finckh die Bestimmungsweise des Morphins von Merck hinzu, welcher er vor allen anderen den Vorzug gibt, und welche ich daher weiter unten nun auch wieder in Erinnerung bringen werde.

Opium macedonicum. Von dem *macedonischen Opium* hat Finckh von Baur aus Constantinopel 2 Arten erhalten und darüber in der bei dem türkischen Opium vorhin nachgewiesenen Abhandlung einige Mittheilungen gemacht. Wie schon oben angeführt, so reiht sie Finckh an die anatolischen Opiumarten, weil sie wegen ihrer grossen Aehnlichkeit in der Grösse und Form der Stücke dafür wohl in den Handel gebracht und in einem unter türkischer Herrschaft stehenden Lande fabricirt werden. Aber ich habe mich schon vorhin darüber ausgesprochen, warum ich das macedonische Opium zu den europäischen Sorten zähle.

Beide Arten nähern sich im Aeusseren, was Grösse und Form der Stücke anbetrifft, am meisten dem Amasia-Opium unter den anatolischen Arten, aber die käseförmig plattrunden Kuchen sind weniger sorgfältig in Mohnblätter gehüllt, und die Opiumsubstanz

darin besteht aus abwechselnd helleren und dunkleren Schichten. Die eine Art war bei Salonik fabricirt worden und wird

Sofia-Opium genannt. Auf den Flächen liegt die Mittelrippe der sie bedeckenden Blätter nicht mitten durch, sondern unregelmässig mehr seitlich. Die Brode sind auch mit Rumexfrüchten bestreut und durch gegenseitigen Druck unregelmässig verbogen (scheint dieselbe Art zu seyn, über welche ich im Jahresb. für 1863 S. 42 und 1864 S. 92 einige Nachrichten gab). — Die andere war bei Kutschina gewonnen worden und wird

Kutschina-Opium genannt. Die Kuchen sind nicht mit Rumexfrüchten bestreut und die Oberseite der Mohnblätter darauf ist nach aussen gerichtet.

Der Gehalt an Morphin scheint in beiden Arten noch nicht bestimmt worden zu seyn. Derselbe ist aber wahrscheinlich nur sehr gering.

In der Einleitung zu den vorhergehenden Mittheilungen über ägyptisches, persisches, türkisches und macedonisches Opium hatte Finckh den Handbüchern der Pharmacognosie im Allgemeinen und dem von Henkel speciell den Vorwurf gemacht, dass sie über die Handelssorten vom Opium unrichtige Angaben machten. Hiergegen sucht Henkel (N. Jahrbuch der Pharmac. XXVIII, 224) sich nun zu vertheidigen, *theils* mit der Bemerkung, dass Finckh nicht sein Werk von 1858, sondern das neueste von 1867 hätte nachlesen sollen, indem sich die Verhältnisse bei einem Product, wie Opium, von Zeit zu Zeit veränderten, und er in dem letzteren auch andere Angaben darüber gefunden haben würde als in dem von 1858, und *theils* mit einer Erörterung, zufolge welcher die Handbücher nicht Opiumproben zu characterisiren hätten, wie sie in den Opiumdörfern hergestellt würden und direct daraus in Sammlungen übergingen, sondern nur Opiummassen, wie sie der Handel uns zuführe, und in dieser Beziehung ist Henkel der Ansicht, dass, wenn man Guibourt's Ansicht, zufolge welcher fast jedes zu uns kommende Opium aus den Producten der Opiumdörfer unter Zusatz verschiedener Substanzen hergestellt werde, auch nicht ganz annehmen wolle, die von Finckh characterisirten Sorten doch im Allgemeinen für die Praxis nahezu keine Bedeutung hätten, weil sie keine Handelsartikel für uns bildeten, sondern dass wir in den Preislisten der Droguisten *constantinopolitaner* und *smyrnaer* Opiumarten verzeichnet fänden, ohne für die Masse derselben selbst constante Unterschiede aufstellen zu können.

Dann fügt Henkel noch hinzu: sollen unsere Kenntnisse über die Opiumsorten reell gefördert werden, so müssen dieselben nicht bloss an den Productionsorten, sondern auch an den Lagerplätzen Smyrna und Constantinopel, wo jedenfalls der grössere Theil des Opiums umgearbeitet würde, einer vergleichenden gründlichen Prüfung unterzogen werden.

Dass endlich nach Finckh das persische Opium *immer* fettes Oel enthalte und dass das sogenannte ägyptische Opium *stets* mit

$^{1}/_{4}$ Gummi verarbeitet werde, erklärt Henkel wohl mit vollem Recht für unrichtige Angaben.

Eine möglichst vollständige Nachweisung der Formen, Grösse und Umhüllung der Kuchen, welche die Producenten in Kleinasien dem Opium zu geben pflegen, hält Ref. übrigens doch immer für ganz werthvoll, weil wir nach Kenntnissnahme von diesen Verhältnissen es den uns durch den Handel zugehenden Kuchen häufig schon auf dem ersten Blick in etwas ansehen können, ob sie wohl einer Umarbeitung unterworfen worden seyen, wenigstens wenn man ihnen hierbei eine andere Form etc. ertheilt hatte. Die Beurtheilung und chemische Prüfung der Opiumsubstanz auf den Gehalt an Morphin und nachtheiligen Beimischungen kann natürlich in allen Fällen nur allein maassgebend seyn.

Opium indicum. Von dem *indischen Opium* hat Creteur (Journ. de Pharm. d'Anvers. XXIII, 318) ein schönes Stück durch den 30jährigen Gouverneur der nördlichen Provinzen in Indien Gubbins in Kilfrush erhalten, und er hat nach einer kurzen historischen Abhandlung über andere Opiumarten, worin aber nichts Neues vorkommt, einige Verhältnisse des acquirirten authenthischen Opiumkuchens angegeben, ohne aber eine Characteristik desselben vorausgehen zu lassen.

Mit Wasser bildete es eine dunkel rosenrothe Lösung, aus welcher durch Verdunsten 55 Proc. Extract von dem Opium erhalten wurden. Alkohol löste von dem Opium 60 Procent auf.

Aus der Lösung von 2 Grammen Opium in Alkohol schied Ammoniakliquor 0,21 Centigrammen Morphin ab. Das Opium scheint also sehr gut gewesen zu seyn.

Vom indischen Opium hat auch Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867 S. 181) einige authentische Proben von Hanbury erhalten, von denen eine offenbar als eine neue noch nicht beschriebene Art auftritt. Diese Art war theils von den Kulu-Bergen (Vorgebirge des westlichen Himalajah) und theils aus der Provinz Kandeisch, nordöstlich von Bombay, hergekommen. Beide Proben gaben unter einem Mikroskop einen Gehalt an *Stärke* zu erkennen, der bei dem aus den Kulu-Bergen sehr ansehnlich, aber bei dem aus der Provinz Kandeisch weit geringer war. Nach dem Zerreiben des Kandeisch-Opium mit Glycerin trat sehr bald eine grosse Anzahl von Krystallnadeln auf, die fast das ganze Gesichtsfeld durchkreuzten, welche Flückiger als Narkotin betrachten zu können glaubte und, um darüber sicher zu werden, zog er das bei +100° getrocknete Kandeisch-Opium mit Benzin siedend aus und liess den Auszug verdunsten. Als er darauf den Rückstand mit Essigsäure auflöste, die Lösung mit Ammoniak übersättigte und mit Chloroform schüttelnd erschöpfte, liess dieses beim Verdunsten fast rein weisse Krystalle zurück, welche alle Eigenschaften von Narkotin besassen, und welche nach dem Trocknen bei +100° von dem Opium 7,7 Proc. betrugen. Aus dem mit Benzin erschöpften Opium-Rückstande bekam Flückiger noch 6,07 Proc. Morphin.

Dass das indische Opium reich und zwar relativ reicher an Narkotin ist wie an Morphin, haben alle bisherigen Analysen ergeben, aber ein Gehalt an 7,7 Pc. Narkotin ist doch ungewöhnlich.

Opium americanum. In einem in Nordamerika gewonnenen Opium hat Grahame (Proceedings of the americ. Pharm. Association pro 1866) nur 4 Proc. Morphin und daneben 3,5 Proc. Narkotin gefunden, ein Resultat, worin es dem indischen sogenannten Standard-Opium sehr nahe kommt, sich aber sehr von dem guten türkischen und noch viel mehr von dem von Biltz etc. in Deutschland bereiteten Opium entfernt. Es war in Virginien aus einem Mohn mit roth gefleckten Blumenblättern und für die Einsammlung sehr zweckmässig geformten Samenkapseln erzielt, welcher doppelt so viel Opium zu liefern scheint, als andere Mohnvarietäten, aber es ist nicht gesagt, wie umfangreich daselbst die Mohn-Pflanzung war, ob man dieselbe schon länger unterhalten hat, und ob man sie fortzusetzen beabsichtigt. Jedenfalls wird ein so geringhaltiges Opium bei uns kein Glück mehr machen können.

Opium gallicum. Die Ursache, weshalb die Production des Opiums in Frankreich (Jahresb. für 1855 S. 55; 1860 S. 62 und 1862 S. 72) ungeachtet ihrer Vortheilhaftigkeit und der Güte des originellen Opiums bisher noch keine grössere Ausdehnung erfahren hat, liegt nach Lallier (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VI, 274) in der ungünstigen Witterung, welche da, wo die Zubereitung unternommen worden ist, gewöhnlich zu der Zeit herrscht, wo die Gewinnung des Opiums unternommen werden muss, indem durch häufige Regen oft die ganze Erndte vereitelt wurde, und er glaubt, dass man diesem Uebelstande wohl dadurch abhelfen könne, dass man die Mohnpflanzen zu der Zeit, wo aus ihren Kapseln das Opium gewonnen werden müsse, aus der Erde aufziehe und unter Schoppen oder ähnliche Vorrichtungen bringe und mit den Wurzeln in Kübel mit Wasser stelle, wo sie gegen den Regen geschützt seyen. Versuche sollen bereits ausgewiesen haben, dass die Beschaffenheit des Milchsafts und die Güte des daraus erzielten Opiums nicht alterirt werde. Auch sollen unter den neuen Verhältnissen die Pflanzen ihre Samen, welche einen Theil der Culturkosten decken müssen, völlig zur Reife und gleichen Gehalt an Oel bringen. Es fragt sich also nur, ob die Kosten für die Uebersiedelung der Pflanzen vom Felde in die geschützten Räume nicht zu gross werden, worüber Versuche im Grossen eingeleitet werden sollen.

Opium falsum. In der beim türkischen Opium citirten Abhandlung führt Finckh verschiedene Proben von *falschem Opium* vor, welche ihm vorgekommen sind, mit Angabe der Substanzen, welche er bei seinen Prüfungen darin gefunden hat:

Er fand nämlich in einem *Cigusti*-(Ciguiti?) Opium *Mohnkapselstücke*, in dem aus Smyrna versandten *falschen ägyptischen* Opium *arabisches Gummi*, im *macedonischen* Opium *Thon* (armenischen Bolus), im *Amasia*-Opium *Kirschgummi*, im *Tauschanly*-Opium *Succus Liquiritiae*, im *Balukhissar*-Opium völlig damit zusammengeschmolzenes *Colophonium*. Die fremden Substanzen waren zum

Theil so roh hineingebracht, dass man sie schon auf Durchschnittflächen in der Masse sehen konnte.

Aber als etwas vielleicht noch niemals oder früher auch nur selten Dagewesenes bekam Finckh ein Opium in die Hände, welches *gar kein* Opium enthielt, sondern ein vollendetes Kunstproduct aus Kuhmist und Thon zu seyn schien, und von dem einzelne ähnlich geformte Stücke sich häufig unter dem macedonischen Opium befinden sollen. Einen solchen vollendeten Betrug sollte man gegenwärtig in Europa nicht mehr erwarten.

Buchner (dessen N. Repert. XVI, 380) berichtet ferner über eine Schachtel voll Steine und über mehrere Bleistücke und Bleikugeln, welche aus der Opiumsubstanz hervorgezogen worden sind und welche in der Sammlung des pharmaceutischen Instituts zu München aufbewahrt werden.

Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin oder auf seinen Werth. Nachdem die zahlreichen neueren, in diesen Jahresberichten, zuletzt noch in dem für 1866 S. 106, immer mitgetheilten Methoden zu dieser wichtigen Prüfung das schon vor vielen Jahren von Merck dazu empfohlene Verfahren so ziemlich ganz in Vergessenheit gebracht hatten, erinnert Finckh in seiner beim türkischen Opium bereits citirten Abhandlung wieder daran mit dem Bemerken, dass es nach Baur's und seinen eignen Erfahrungen für die beste und in allen Fällen völlig ausreichende Prüfungsweise erklärt werden müsse, und glaube ich daher sie auch hier wieder vorlegen zu sollen:

Man kocht 1 Theil zerkleinertes Opium 2 Mal nach einander, das erste Mal mit 16 und das zweite Mal mit 8 Theilen Brantwein gehörig aus, jedes Mal wird abfiltrirt und der Rückstand gut ausgedrückt. Die beiden vermischten und filtrirten Auszüge werden mit $1/2$ Theil kohlensaurem Natron vermischt, auf einem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder mit kaltem Wasser aufgeweicht, in einem cylindrischen Glase absetzen gelassen, die obenauf geklärte Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz noch einmal mit Wasser aufgerührt, absetzen gelassen und die oben auf geklärte Flüssigkeit wieder abgegossen. Nun übergiesst man den Bodensatz mit 1 Theil Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, lässt denselben etwa 1 Stunde lang einwirken, bringt alles auf ein Filtrum, wäscht nach dem Abtropfen der Flüssigkeit etwas mit Alkohol nach und lässt den Filter-Inhalt trocknen. Nun bringt man den Niederschlag so weit wie möglich vom Filtrum, löst ihn in einem Gemische von gleichen Theilen destillirtem Essig und Wasser, filtrirt die Lösung durch dasselbe Filtrum, wäscht mit demselben Gemische von Essig und Wasser nach, versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss, rührt gut durch, lässt unverschlossen 24 Stunden lang stehen, sammelt, trocknet und wägt das dann ausgeschiedene Morphin.

Dieselbe Behandlungsweise des Opiums empfiehlt Merck auch zur Bereitung des Morphins, wiewohl er zu diesem Endzweck auch

noch eine einfachere Methode angiebt, welche darin besteht, dass man das Opium mit 1/3 seines Gewichts Essigsäure und einer zweckmässigen Menge Wasser auszieht, den Rückstand noch einmal mit halb so viel Essigsäure und Wasser behandelt (beide Male den Rückstand gut ausdrückt), beide Auszüge vermischt, filtrirt, mit Ammoniakliquor im Ueberschuss versetzt, nach mehrtägigem Stehen das abgeschiedene Morphin mit Wasser und darauf mit etwas Weingeist nachwäscht, nun 2 Mal mit heissem Alkohol umkrystallisirt, dann in Essigsäure löst, die Lösung zur Trockne verdunstet, das trockne Salz in Wasser wieder auflöst und dabei zurückbleibendes Narkotin abfiltrirt. Die Lösung enthält dann essigsaures Morphin, was man als solches daraus durch Verdunsten herstellen kann, oder man scheidet daraus mit Ammoniakliquor reines Morphin ab.

Eben so hat auch Schachtrupp (Archiv der Pharmacie CLXXXI, 10) die Werthbestimmungsmethode des Opiums von Merck wieder in Erinnerung gebracht und sie gleichwie die von Mohr, Duflos, Guillermond, Rump, Schacht, Hager und de Vrij einer vergleichenden Prüfung und Beurtheilung unterworfen und dabei gefunden, dass von allen die von Merck vorgezogen zu werden verdient, weil man nach derselben das Morphin vollständig bekomme, dass sie aber darin einen Fehler habe, dass man das Morphin nicht ganz absolut frei von Narkotin erhalte (woraus folgt, dass auch die sehr schwache Essigsäure das Narkotin nicht völlig ungelöst lässt. Da aber die Methode sonst eben so einfach als angenehm ausführbar ist und der geringe Rückhalt für die Werthbestimmung des Opiums gewiss keine Bedeutung hat, sondern vielmehr einen unvermeidlichen Verlust an Morphin ausgleichen hilft, so erscheint sie Ref. doch alle Beachtung zu verdienen, und dürfte sich selbst jener Fehler auch noch dadurch sehr leicht verbessern lassen, wenn man den geringen Rückhalt an Narkotin mit etwas Benzin ausziehen und das Morphin erst dann wägen würde). Inzwischen hat Schachtrupp auf die Erfahrung, dass sich das Morphin in reinem bei +80° siedenden und selbst in dem rohen Benzin des Handels gar nicht auflöst, während sich das Narkotin darin leicht löst, in Folge dessen also Morphin und Narkotin durch Benzin mit grösster Schärfe von einander getrennt werden können, so wie auf die Erfahrung, dass sich das Morphin in Amyl-Alkohol auflöst, eine neue Methode gegründet, welche er allen bisherigen vorzieht und welche auf folgende Weise ausgeführt wird:

Das zu prüfende Opium wird etwas zerkleinert, eine abgewogene Menge davon mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übergossen und damit auf einem Wasserbade digerirt, bis es darin völlig zu einer breiigen Masse zergangen ist, was sehr rasch stattfindet, wenn man die richtige Menge oder so viel von der Lösung angewandt hatte, dass die Masse schliesslich noch ganz alkalisch reagirt, und wäre dies nicht der Fall, so muss noch etwas von der Lösung hineingerührt werden. Dann wird die Masse bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer Kochflasche 4 Mal nach einan-

der mit so viel Benzin, dass es denselben gut bedeckt, in der Wärme des Wasserbades unter öfterem Durchschütteln ausgezogen, indem man jedes Mal das Benzin davon abfliessen und durch ein Filter gehen lässt, so dass allemal nur möglichst wenig von dem Rückstand mit auf das Filtrum gelangt.

Die 4 hinter einander durch dasselbe Filtrum gegangenen und dadurch vermischten Benzin-Auszüge enthalten nun das Narkotin aufgelöst, und man kann diese Base daher dann durch Abdestillation des Benzins gewinnen.

Das Filtrum wird nun in eine Porcellanschale geworfen, der Rückstand aus der Kochflasche dazu geschüttet, beide Theile durch Erhitzen völlig vom Benzin befreit, in die Kochflasche zurückgebracht und darin 3 Mal nacheinander mit einer angemessenen Menge eines reinen und bei +132° siedenden Amyl-Alkohols kochend ausgezogen, indem man jedes Mal die entstandene Lösung noch heiss abfliessen und durch ein Filtrum zu einander gehen lässt. Beim Erhalten und nach einigen Stunden hat sich dann aus diesen vermischten Auszügen schon ein grosser Theil des Morphins in kleinen mehr oder weniger noch gefärbten Krystallen ausgeschieden, von denen die Lösung des übrigen Morphins in Amyl-Alkohol nun abgegossen wird, um $^2/_3$ dieses Alkohols davon abzudestilliren, das rückständige $^1/_3$ aber noch heiss auf warmes mit Salzsäure angesäuertes Wasser zu giessen, womit man es dann anhaltend durchschüttelt. Dadurch erhält man eine Lösung von salzsaurem Morphin, auf welcher der davon befreite und nur durch fremde Körper braun gefärbte Amyl-Alkohol schwimmt. Man sucht denselben nun mittelst einer Pinzette vollständig von der Lösung des salzsauren Morphins zu trennen, um durch nochmaliges Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser einen etwaigen Rest von Morphin daraus auszuziehen, und nach Wiederabnahme des nun erschöpften Amyl-Alkohols die wässrige Lösung von salzsaurem Morphin der ersteren zuzufügen. Zu dieser Lösung bringt man die vorhin sogleich aus den Amyl-Alkohol-Auszügen beim Erkalten abgeschieden erhaltenen Krystalle von Morphin, so dass auch sie sich darin auflösen, wozu wohl kein weiterer Zusatz von Salzsäure mehr erforderlich seyn wird.

Die so erzielte Flüssigkeit enthält nun alles Morphin als salzsaures Salz. Man verdunstet sie auf einem Wasserbade, bis sie etwa doppelt so viel wägt als das angewandte Opium, versetzt sie nach dem Erkalten mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss, lässt mit Papier lose bedeckt 24 Stunden lang stehen, sammelt das dann ausgeschiedene Morphin und wägt es.

Das so erhaltene Morphin ist noch mehr oder weniger gefärbt und daher nicht völlig, aber für die Werthbestimmung des Opiums genügend rein.

Zur völligen Reinigung räth auch Schachtrupp von einer Behandlung des Morphins mit Thierkohle ab, weil diese, wie schon lange bekannt, viel Morphin einsaugt und unter practischen Umständen nicht wieder abgibt. Auch soll man es nicht in Salzsäure

lösen, weil diese die fremden Körper grösstentheils wieder mit auflöst. Dagegen soll man es mit destillirtem Essig zum dünnen Brei anrühren, diesen eine kurze Zeit lang kalt maceriren lassen, dann abfiltriren, das Ungelöste mit kaltem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt worden sind, nachwaschen und das Morphin wieder durch Ammoniak fällen (dasselbe also ähnlich behandeln, wie Merck bei seiner Bestimmungsmethode angibt).

Auf diesem Wege bekam Schachtrupp aus *einem* Opium 8,302, aus demselben Opium nach der Methode von Merck 8,29 und nach der in die hannoversche Pharmacopoe aufgenommenen Methode von Rump dagegen nur 4,81 Proc. Morphin. Aus einem *anderen* Opium 7,959, nach der von Merck 8,01 und nach der von Rump nur 4,25 Proc., und aus einem stark mit Lakriz verfälschten Opium 5,5 und das zweite Mal 5,216 Proc. Morphin.

Man sieht somit, dass die Methoden von Merck und von Schachtrupp nicht allein so gut wie völlig gleiche, sondern auch wohl die richtigsten Resultate liefern, und ventilirt Schachtrupp seiner Methode doch einen Vorzug damit, dass sie sich rasch ausführen lasse, in allen Fällen (also bei verschiedenen Opiumarten) genaue Resultate liefere, und weil man dabei Benzin und Amyl-Alkohol zu neuer Anwendung wieder erhalte, das Benzin schon bei der Abdestillation von dem Narkotin, und den Amyl-Alkohol durch einfache Rectification. Aus dem Benzin kann man das Narkotin noch zweckmässiger durch Schütteln mit Salzsäure-haltigem Wasser ausziehen und dann durch Ammoniak ausfällen, das davon befreite Benzin aber darauf für sich destilliren.

Wie Schachtrupp diese seine Bestimmungsmethode des Morphins im Opium auch zur practischen Bereitung desselben empfiehlt und abändert, werde ich weiter unten in der Pharmacie beim Artikel „Morphinum" anführen. Aber die Anwendung derselben zu gerichtlich chemischen Untersuchungen verweise ich auf die Toxicologie.

Der ganzen Arbeit hat Schachtrupp auch eine kurze pharmacognostische Abhandlung über das Opium vorausgeschickt, die aber nichts Neues einschliesst, und eine pharmaceutisch-toxicologische Abhandlung über das Strychnin angeschlossen, woraus ich das Pharmaceutische weiter unten in der Pharmacie im Artikel „Strychninum" angeben werde.

Die gesammte Abhandlung von Schachtrupp ist zuerst in dem Archiv der Pharmacie CLXXXI, 1—53 erschienen und hat derselbe die nöthige Anzahl von Separat-Abdrücken davon besorgen lassen, um solche als „Inaugural-Dissertation" in Göttingen zu benutzen, unter dem Titel: *Ueber die Anwendung des Amylalkohols zur Darstellung und quantitativen Bestimmung des Morphins, zur Darstellung des Strychnins, sowie zum Nachweise der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Analysen. Hannover* 1867 *bei Hahn.*

Die Angaben von Schachtrupp sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 431) bereits practisch geprüft und nicht sehr günstig beurtheilt worden, indem derselbe bemerkt, dass Schachtrupp seine (Hager's) Bestimmungsmethode, wenn er ihr auch

gewisse Vorzüge einräume, doch gar nicht selbst geprüft hätte und dass er daher in der von demselben angegebenen neuen Methode eine bessere erwartet habe, dass dieses aber leider nicht der Fall sey und dass Schachtrupp trotz der leitenden Unterstützung des Prof. v. Uslar in seinen Experimenten nicht genügend zuverlässig gewesen zu seyn scheine.

Bei der Nachprüfung der Schachtrupp'schen Methode stiess Hager schon bei der Filtration der Benzin-Auszüge auf einige Schwierigkeiten, indem dieselbe sehr verzögert wurde, wenn das Filtrum vorher nicht völlig ausgetrocknet worden war, was speciell hätte angegeben werden sollen, und das Endresultat bestand dann darin, dass sich die Prüfungsweise allerdings in 1½ Tag ausführen lässt, dass dieselbe aber das Morphin zu unrein und zur Dosirung ungeeignet liefert.

Hager hat nämlich gefunden, dass das Benzin aus dem mit kohlensaurem Natron zur Trockne gebrachten Opium nicht bloss Narkotin, sondern auch Codein, Thebain, Papaverin und caoutchoucartiges Harz auszieht, und dass darauf der Amyl-Alkohol aus dem Rückstande allerdings das Morphin, aber auch Narcein, ein in Alkohol lösliches Harz, Farbstoffe und noch andere Körper aufnimmt, in Folge dessen der Auszug mit denselben, selbst bei dem besten türkischen Opium, stets dunkelbraun gefärbt erhalten wird und bei der Behandlung mit Salzsäurehaltigem Wasser an dasselbe immer braune Farbstoffe mit abgibt. Aus der Flüssigkeit, woraus dann das Morphin gefällt worden war, bekam Hager soviel Narcein, dass es 0,06 Proc. vom angewandten Opium betrug.

Nach Schachtrupp's Methode bekam Hager bei einer 3maligen Wiederholung 11,55, 11,7 und 11,8 Proc. eines braungrauen Morphins, und zwar aus einem smyrnaer Opium, welches nach seiner und nach Mohr's Methode einen Gehalt von 10,15 Proc. Morphin herausgestellt hatte. Jenes braungraue und daher unreine Morphin konnte durch wiederholtes Auflösen in Essigsäure und Wiederausfällen nicht viel heller gefärbt erhalten werden, wohl aber durch Auflösen in Kalkmilch etc. Inzwischen war dann jene Menge von 11,55 bis 11,8 Proc. auf 9,8 Proc. reines Morphin reducirt worden. Gerade durch die nothwendige Reinigung wird Schachtrupp's Methode umständlich und ungenau.

Zur Prüfung des Opiums auf seinen Werth oder Gehalt an Morphin sind ferner noch Methoden angegeben von Fleury und von Guillermond (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. VI, 99 und 102).

Fleury gibt das folgende Verfahren an: Man lässt 2 Grammen in kleine Stücke geschnittenes Opium mit 8 Cub. Centimeter Wasser und (zur Zersetzung des für die nachherige Bestimmung hinderlichen mekonsauren Kalks) 15 Tropfen oxalsauren Ammoniak in einem verschlossenen Kölbchen unter häufigem Durchschütteln etwa 4 Stunden lang maceriren, bringt die Masse dann in einen Mörser und nach gehörigem Zerreiben auf ein kleines Filtrum, wäscht den abgetropften Rückstand noch 4 Mal nach, die ersten 3

Male mit 2 und das letzte Mal mit 1 Cub. Centimeter Wasser nach. Der Auszug und die Waschwasser werden in einem kurzhalsigen Kölbchen zusammengegossen (worauf ihr Volum bekannt ist, weil man das Wasser zum Ausziehen und Nachwaschen gemessen hatte), setzt ein gleiches Volum 80- bis 85-procentigen Alkohol hinzu und nun so viel Ammoniakliquor, dass das Gemisch nach dem Durchschütteln noch nach Ammoniak riecht. Nun wird das Kölbchen verschlossen, 24 Stunden lang die Flüssigkeit darin öfter durchgeschüttelt, der ganze Inhalt nun auf ein kleines Filtrum gebracht, das Kölbchen mit 8 bis 10 Cub. Centim. 40procentigen Alkohol nachgespült und zum Waschen auf das Filtrum gegossen. Was dabei in dem Kölbchen hängen geblieben war, wird darin gelassen, um darauf das mit dem Inhalte (fast farbloses krystallisirtes Morphin) getrocknete Filtrum dazu hineinzuwerfen. Nun bringt man 10 Cub. Centim. einer nitrirten Lösung von Oxalsäure dazu, welche das Morphin sogleich auflöst. Ob diese Menge Oxalsäure genügt, erfährt man durch 2 Tropfen einer Tinctur von Fernambucholz (Bois de St. Martha), welche eine gelbe Färbung hervorbringen muss; ist diese rosenroth, so müssen noch 5 Cub. Centim. von der titrirten Oxalsäurelösung hinzugethan werden, was aber selten nöthig seyn wird. Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit 10 Cub. Centim. Wasser, schöpft mittelst einer cylindrischen Pinzette 10 Cub. Centim. von derselben ab, lässt sie in einen kleinen Ballon von weissem Glas fliessen, setzt 1 Tropfen Fernambucholztinctur dazu und bestimmt mit einer titrirten Natronlösung den Gehalt an überschüssiger Oxalsäure, zunächst in der Flüssigkeit des Ballons mit dem Filtrum und dann in den davon herausgenommenen 10 Cub. Centim. Man setzt die Natronlauge nun gerade so lange zu, bis die Flüssigkeiten ihre durch die Fernambuctinctur erhaltene gelbe Farbe in eine blassrothe verändert haben und sich noch kein Morphin ausscheidet.

Bei der Titrirung der Lösung von Oxalsäure geht Fleury von der Ansicht aus, dass ein gutes Opium 10 Proc. Morphinhydrat enthalte. Nun bedarf 0,1 Gramm wasserfreies Morphin 0,0221 Gr. krystallisirter Oxalsäure ($\dot{H}^3\ddot{C}$) zur Sättigung, und es ist dann leicht einzusehen, dass 10 Cub. Centim. einer Lösung von Oxalsäure, welche von dieser Säure 4,42 Grammen in 1 Liter enthält, genau 0,2 Gramm Morphin, sättigen. Man kann diese Lösung auch wohl bis zu dem Grade verdünnen, wie sie zu alkalimetrischen Versuchen angewandt wird. Die Natronlauge sättigt dann die Hälfte ihres Volums der titrirten Oxalsäurelösung, und jedes Zehntel Cub. Cent. Natronlauge, was man davon anwendet, weist für 1000 Theile den Gehalt des Opiums an wasserfreiem Morphin aus. — Dass dieses Verfahren ein genaues Resultat gibt, hat Fleury durch Bestimmung einer bestimmten Menge von reinem Morphin in einer Lösung controlirt.

Guillermond hat das wohlbekannte Verfahren seines Vaters, welches nicht in allen Händen befriedigende Resultate aus dem Grunde gegeben zu haben scheint, dass die Manipulationen dabei

nicht speciell genug angegeben worden waren, ausführlicher beschrieben und verbessert:

Man zertheilt 15 Grammen Opium unter Reiben in einem Mörser mit 110 Grammen 70procentigem Alkohol bis zur vollständigen Aufschliessung, wozu etwa 1/2 Stunde erforderlich wird. Dann bestimmt man das Gewicht der ganzen Mischung, welche 125 Grammen betragen muss; was daran fehlt wird durch Alkohol ergänzt und gleichmässig damit durch Schütteln vermischt. Jetzt werden von der Flüssigkeit 80 Cub. Centim. abfiltrirt, welche genau 2/3 oder 10 Grammen von dem angewandten Opium repräsentiren, und 2 Grammen Ammoniakliquor in der Art dazu gebracht, dass man sie durch ein unten verengertes Trichterrohr auf dem Boden unter die Flüssigkeit ohne alle Bewegung fliessen lässt, was sich auch sehr gut mit dem Salleron'schen Tropfenzähler bewerkstelligen lässt. Nachdem man hierauf die Eingussröhre behutsam und ohne alle Bewegung wieder hervorgezogen hat, wird die Flasche verschlossen, um jede Verdunstung zu verhindern. Nach Verlauf von 36 Stunden findet man dann alles Morphin als eine mehr oder weniger gefärbte sandige Masse von gut ausgebildeten Krystallen ausgeschieden. Ist es von Narkotin begleitet, so bildet dieses weisse glänzende Nadeln, welche in den meisten Fällen mit Wasser abgeschlämmt werden können. Das Morphin wird nun gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Morphins steht nun, wie leicht einzusehen, in einem einfachen decimalen Verhältniss zu dem angewandten Opium.

Guillermond will nicht behaupten, dass dieses Verfahren den Gehalt in dem Opium *vollständig* ausweise, weil das Morphin ja nicht völlig unlöslich in Wasser und Alkohol sey, aber er hält sich völlig überzeugt, dass dasselbe für die Beurtheilung des Werths von einem Opium ein völlig genügendes Resultat liefert, und dass es sich wegen seiner Einfachheit vorzugsweise zu diesem Zweck eigne.

Wollte mann dagegen einwerfen, dass das Morphin nach diesem Verfahren narkotinhaltig ausfalle, so könnte man ja diese Base, wie ich schon bei Merck's Verfahren bemerkte, leicht durch Benzin ausziehen.

Beschaffenheit der galenischen Arzneiformen aus Opium. Nach gewissen Resultaten früherer Untersuchungen des Opiums und nach einigen eignen Prüfungen hat Barret (Sur les préparations galéniques de l'Opium inscrites au Codex de 1866. Paris 1866) die beiden Fragen aufzuklären gesucht: bekommen diese Präparate den ganzen Gehalt an Morphin aus dem dazu verwandten Opium? Können dieselben mit einem Opium, welches unter oder über 10 Proc. Morphin enthält, völlig eben so beschaffen erzielt werden, wie man sie mit einem Opium von dem gesetzlichen Morphingehalt = 10 Procent bekommt?

Nachdem er in dem *ersten* Abschnitt seiner Schrift die pharmaceutische Geschichte des Opiums aphoristisch abgehandelt und in dem *zweiten* Abschnitt die Ursachen des ungleichen Morphinge-

halts im Opium vorgeführt hat, wobei aber gerade nichts Neues vorkommt, gibt er in dem *dritten* Abschnitt eine kurze Uebersicht der Methoden zur Bestimmung des Gehalts an

Morphin im Opium von Merck, Thiboumery, Payen & Couerbe, Wittstock, Guillermond, Fordos, de Vrij, Berthemot, Robertson, Gregory, Robiquet, Guibourt etc. mit dem Bemerken, dass er nach dem durch Guibourt verbesserten Verfahren von Guillermond (Jahresb. für 1862 S. 60) immer die grösste Menge von Morphin aus dem Opium erhalten und daher dasselbe auch bei seinen Prüfungen desselben angewandt habe. Die Methoden von Schacht und von Hager (Jahresb. für 1863 S. 45; für 1864 S. 93 und für 1865 S. 106) scheint Barret nicht gekannt oder geprüft zu haben. — In dem *vierten* Abschnitt sucht derselbe nachzuweisen, in welcher Art das

Narkotin im Opium vorkommt. Wie schon lange bekannt, so gibt Aether mit dem Opium einen Auszug, der beim Verdunsten freies Narkotin in Krystallen ausscheidet. Barret hat nun diese Erfahrung richtig befunden; den Krystallen hing nur eine kleine Menge von einer caoutchoucartigen Materie hartnäckig an, aber die Mutterlauge davon hat er nicht weiter berücksichtigt. Dann hat derselbe gezeigt, dass absoluter Alkohol, Chloroform und Terpenthinöl sich eben so, wie der Aether gegen Opium verhalten, in Folge dessen ein mit Aether oder diesen Lösungsmitteln erschöpftes Opium bei der Behandlung nach Guillermond's Vorschrift noch eben so viel Morphin lieferte, wie vor einer solchen Erschöpfung, aber nun sogleich frei von Narkotin. Nach diesen Erfahrungen könnte es wohl scheinen, dass das Narkotin ausschliesslich nur frei im Opium vorkomme, aber Barret glaubt doch annehmen zu müssen, dass es darin seiner ganzen Quantität nach an eine Säure zu einem Salz gebunden sey, weil das Opium mit Wasser etc. bestimmt sauer reagirende Auszüge liefere, dadurch also selbst überschüssige Säure ausweise, und weil man doch wohl nicht behaupten könne, dass diese Säure mit dem bestimmt basischen Narkotin nicht verbunden sey. Das erwähnte Verhalten des Aethers etc. gegen Opium sucht Barret dann aus einer so schwachen Verwandtschaft des Narkotins zu erklären, dass die Verbindungen desselben mit Säuren durch gewisse Lösungsmittel (Aether, absoluter Alkohol, Chloroform etc.) ganz aufgehoben würden, während diese Spaltung durch andere Lösungsmittel (Wasser, verdünnten Alkohol, destillirten Essig etc.) nur theilweise erfolge, so dass man bei der Behandlung des Opiums mit den letzteren Lösungsmitteln je nach denselben mehr oder weniger freies Narkotin im Rückstande behalte, der übrige Theil davon aber als Salz in den Auszug übergehe, woraus daher Alkalien ausser Morphin auch Narkotin ausscheiden. Diese Beurtheilung erscheint wohl richtig und entspricht sehr gut den bekannten Verhältnissen der vom Narkotin mit Säuren künstlich bereiteten Salze, aber die Säure, mit welcher das Narkotin natürlich im Opium verbunden seyn würde, ist von Barret nicht sicher festgestellt worden. Er vermuthet zwar, dass sie die harzige Materie

betreffe, womit bekanntlich das Narkotin gemengt ausgeschieden wird, wenn man Opium mit Wasser extrahirt, den geklärten Auszug zum Extract verdunstet und dieses in vielem Wasser wieder auflöst, eine Ausscheidung, die sich darauf noch so oft wiederholt, wenn man die Flüssigkeit wieder verdunstet und das Extract auflöst, bis alles Narkotin ausgeschieden ist und das Extract sich in viel Wasser ganz klar auflöst. Allein diese Vermuthung ist vielleicht nicht ganz richtig, weil daraus folgen würde, dass Aether aus dem Opium nur freies Narkotin mit etwas caoutchoucartiger Substanz auszöge, dagegen weder jene harzige Materie noch eine andere Säure. So lange jedoch die Mutterlauge von den Narkotin-Krystallen aus dem Auszuge mit Aether nicht genauer untersucht worden ist, kann darüber wohl nicht entschieden werden, aber wahrscheinlicher sieht wohl die Annahme aus, dass der Aether das natürliche Narkotinsalz aus dem Opium auszieht, und dass dasselbe sich erst beim Abdunsten so spaltet, dass das Narkotin frei auskrystallisirt, während die damit verbundene Säure in der Mutterlauge zurückbleibt, mag sie nun Schwefelsäure oder Meconsäure etc. seyn, was durch Prüfung der Mutterlauge leicht zu entscheiden seyn würde.

Während Aether, absoluter Alkohol, Chloroform und Terpenthinöl aus Opium von dem natürlichen Narkotinsalz desselben nur säurefreies Narkotin vollständig ausziehen sollen, werden nach Barret z. B. von 4 Procent des Narkotinsalzes, welche ein Opium enthält, durch Wasser nur 0,5, durch 70procentigen Spiritus aber 2,2 und durch destillirten Essig 2,4 Procent unverändert ausgezogen und der Mehrgehalt als säurefreies Narkotin im Rückstande gelassen. Verschieden davon zeigt sich dabei der *Malagawein*, indem derselbe aus dem Opium nicht allein alles Morphin, sondern auch den ganzen Gehalt an dem natürlichen Narkotinsalz unverändert aufnimmt. Dieses Resultat seiner Versuche schreibt Barret dem Gehalt an Säuren, Salzen und besonders dem an Traubenzucker in Malaga zu, denn als er einerlei Opium nach der Methode von Guillermond direct und nach einer Vermischung mit der halben Gewichtsmenge Honig vermischt auf den Gehalt an Morphin und Narkotin prüfte, bekam er daraus im ersten Falle 9,2 Proc. Morphin und 2,4 Proc. Narkotin, dagegen im zweiten Falle 9 Procent Morphin und 2,9 (also 0,5 mehr) Procent Narkotin, und er glaubt daher, dass man von dem Malagawein zur Bestimmung des Narkotins im Opium wohl eine zweckmässige Anwendung werde machen können. — Mit diesen Erfahrungen wendet sich Barret nun im *fünften* Abschnitt seiner Schrift zur Mittheilung der Resultate seiner Versuche über den

Eintritt der wesentlichen Bestandtheile des Opiums in die daraus bereiteten galenischen Arzneiformen, nämlich:

a. *Pulvis Opii*. Selbstverständlich enthält dasselbe Morphin, Narkotin etc. in derselben Menge und in derselben Form, wie das dazu verwandte Opium, jedoch in demselben Maasse relativ ver-

grössert, wie dasselbe bei dem zum Pulvern nöthigen Trocknen an Wasser verlor (Jahresb. für 1862 S. 61).

b. *Extractum Opii aquosum*. Bekanntlich geben die verschiedenen Sorten des Opiums von etwa 40 bis über 70 Procent Wasserextract, und macht Barret darauf aufmerksam, dass ein erheblicher Fehler begangen würde, wenn man den ganzen Gehalt an Morphin, Narkotin etc. des dazu verwandten Opiums in dem Extract und folglich auch die Wirksamkeit desselben jenen Procent-Verhältnissen entsprechend vergrössert annehmen wolle, weil Wasser nicht einmal alles Morphin ausziehe, sondern ein wenig davon als mekonsaures Salz in der erschöpften Masse zurücklasse, und weil von dem Narkotin gleich von Vorn herein ungleich viel mehr in dem Rückstande bleibe, als das Wasser davon extrahire. Dieser sich lösende und dadurch in das Extract übergehende Theil des Narkotins ist bekanntlich um so geringer, mit je mehr Wasser man das Opium behandelt, und kann er alsdann durch wiederholtes Auflösen, Filtriren und Abdunsten darin am Ende so ziemlich auf Null reducirt werden, wie solches schon vorhin bemerkt wurde. Der Gehalt an Narkotin in dem Extract wird also ganz davon abhängen, mit viel Wasser das Opium extrahirt wurde, ob überhaupt oder wie viele Male ein Wiederauflösen etc. des direct erhaltenen Extracts geschah und kann man auch wohl noch hinzufügen, ob das dazu angewandte Opium mehr oder weniger mit dabei hinderlich oder förderlich wirkenden fremden Substanzen versetzt worden war. Da nun die gesetzlichen Vorschriften in den beiden ersten Beziehungen mehrfach verschieden sind, und da auch das Opium des Handels selbst eine sehr ungleiche Beschaffenheit besitzt, so kann die Bedeutung des Opiumextracts als Heilmittel natürlich immer nur erst nach seiner Prüfung auf den Gehalt an Morphin etc. beurtheilt und dieselbe ohne Weiteres nur auf solche andere Portionen bezogen werden, welche aus einem gleich beschaffenen Opium in gleicher Weise dargestellt worden sind. Als nun Barret aus Opium, welches 9,2 Proc. Morphin und 4 Proc. Narkotin enthielt und dessen Wassergehalt er nicht weiter bemerkt, nach Vorschrift des neuen französischen Codex das Extract bereitete, fand er darin 18,8 Proc. Morphin und 1,2 Proc. Narkotin, dagegen nach dem geforderten einmaligen Wiederauflösen, Filtriren und Abdunsten zwar noch eben so viel Morphin, aber nur noch 0,3 Proc. Narkotin, und nach diesen Resultaten etc. glaubt er annehmen zu können, dass das Extract aus einem Opium, welches die gesetzlichen 10 Proc. Morphin besitze und die Hälfte seines Gewichts Extract liefere, durchschnittlich enthalte in

	100 Grammen:	0,05 Grammen:
Morphin . .	20,0 Grm.	0,0100 Grm.
Narkotin . .	0,2 „	0,0001 „
Codein . .	0,8 „	0,0004 „
Thebain . .	0,4 „	0,0002 „
Narcein . .	0,6 „	0,0003 „

Die 0,05 Grammen betreffen nämlich eine Menge desselben, welche häufig von Aerzten als eine Dosis verordnet wird. Nach

diesen Ergebnissen kann nun leicht die Wirksamkeit der vielen Präparate beurtheilt werden, welche der Codex mit diesem Extract darzustellen vorschreibt, so z. B. die

Tinctura Opii simplex (Teinture thébaique), denn während man dazu von jeher und noch allgemein ein Gemisch von Opium und Nelken mit einer Mischung von Zimmetwasser und Alkohol ausziehen soll, lässt der Codex ganz einfach 1 Theil Extract in 12 Theilen 60procentigen Spiritus auflösen, und muss daher diese Lösung 12 Mal weniger von obigen Bestandtheilen enthalten und um eben so viele Male weniger wirksam seyn als das Extract. Von dem gewöhnlichen Präparat ist dieses neue hauptsächlich nur durch einen ungleich geringeren Gehalt an Narkotin verschieden, aber darum erklärt Barret die neue Vorschrift dazu doch für eine der besten des Codex, weil die Lösung leicht und vollständig erfolge und dieselbe beim Aufbewahren sich weder trübe noch sonst verändere, somit auch die constante Beschaffenheit immer beibehalte.

b. *Tinctura Opii crocata* (Laudanum Sydenhami). Die grosse Achtung, in welcher dieses Präparat von jeher allgemein gestanden und die es auch wohl immer bewahren dürfte, erklärt sich nach Barret's Versuchen offenbar daraus, dass es wegen des zum Extrahiren des Opiums angewandten Malagaweins alle wirksamen Bestandtheile desselben sehr nahe vollständig und unverändert enthält, und dass die zum gleichzeitigen Ausziehen vorgeschriebenen Zusätze von Safran, Nelken und Zimmet keinen erheblich abändernden Einfluss dabei ausüben. Der Codex lässt aus alle Mal 1 Theil Opium von 10 Proc. Morphin 8 Theile fertiges Laudanum herstellen, und als nun Barret nach diesen Verhältnissen dasselbe aus einem Opium mit 11,5 Proc. Morphin und 4,3 Proc. Narkotin theils ohne und theils mit den Zusätzen von Safran etc. bereitet hatte, fand er darin im ersten Falle 1,25 Proc. Morphin und 0,4 Proc. Narkotin (nach der Rechnung hätte das erstere 1,44 und das letztere 0,54 Proc. betragen sollen) und im letzteren Falle dieselbe oder nahe dieselbe Menge Morphin und das Narkotin selbst bis zu 0,475 Proc. vermehrt. Berechnet man nun diese Resultate auf ein mit einem Opium, welches die gesetzlichen 10 Proc. Morphin und daneben auch etwa 4,3 Proc. Narkotin enthielt, bereitetes Laudanum, so dürfte man mit Barret wohl keinen erheblichen Fehler begehen, wenn man darin durchschnittlich einen Gehalt von 1,25 Proc. Morphin und von 0,5 Proc. Narkotin annimmt, weil bekanntlich die quantitative Bestimmung derselben nicht ganz ohne Verlust ausführbar ist. Dieses Resultat ist jedoch nur für das Präparat nach dem Codex gültig, weil andere Pharmacopoeen andere Verhältnisse fordern, so lässt z. B. die Hannoversche Pharmacopoe aus 1 Theil Opium 6 Theile und die Preussische Pharmacopoe 10 Theile Laudanum bereiten, welches also nach der ersteren 1/4 mehr und nach der letzteren 1/4 weniger von jenen wirksamen Bestandtheilen enthalten würde, somit das nach Preuss. Ph. um 2/5 schwächer seyn als das nach der Hannov. Pharmacopoe. Inzwischen ist dieses Resultat nur für das frisch bereitete Präparat als richtig zu

betrachten, indem sich bekanntlich beim Aufbewahren darin ein allmälig immer mehr zunehmender gelber Absatz erzeugt, der nach Bihot durch Crocin gefärbtes Narkotin ist, dem sich aber nach Barret auch unlösliche Verbindungen der anderen Opiumbasen mit den Gerbsäuren der Nelken und des Zimmets zugesellen dürften.

c. *Laudanum de Rousseau* (Vinum Opii fermentatione paratum). Dieses in Frankreich noch immer beliebte, aber anderswo kaum bekannte Heilmittel soll nach dem Codex auf die Weise bereitet werden, dass man 10 Theile Opium und 40 Theile Honig mit 200 Theilen Wasser und 1 Theil Bierhefe 1 Monat lang der Gährung überlässt, von dem dann abgeschiedenen und filtrirten Auszuge den entstandenen Weingeist vollständig abdestillirt und das rückständige Liquidum so weit verdunstet, dass es mit dem abdestillirten und wieder dazu gesetzten Weingeist genau 40 Theile ausmacht. Da hier aus 1 Theil Opium nur 4 Theile von dem Präparat bereitet werden, so hätte sich dasselbe gerade doppelt so stark wie das Laudanum Sydenhami ausweisen sollen, aber Barret fand darin, wiewohl er dazu ein Opium mit 11,5 Proc. Morphin und 4,3 Proc. Narkotin verwandt hatte, nur 1,85 Proc. Morphin und 0,45 Proc. Narkotin, ausser 20 Proc. Weingeist, wodurch sich das Präparat viel haltbarer zeigt, wie das vorhergehende. Den erwähnten Ausfall an Morphin erklärt Barret aus dem Umstande, dass die gährende Flüssigkeit nur allmälig einen Gehalt von 4 Proc. Weingeist bekomme und daher nicht so viel ausziehen könne, wie der 18 bis 20 Proc. Weingeist enthaltende Malaga gleich von Vorn herein, und dass darum doch eine so erhebliche Menge von Narkotin darin vorkommt, hat seinen Grund in einen Theil des Zuckers, der sich der Gährung entzieht, denn als er das Präparat unter fast gleichen Verhältnissen bereitete, aber Honig und Bierhefe wegliess und anstatt derselben die sich dadurch erzeugende Menge von Weingeist anwandte, enthielt das Präparat 2,125 Proc. Morphin und nur 0,175 Proc. Narkotin. Weiter hin nimmt er in diesem Präparate aber doch 2,5 Proc. Morphin und 0,25 Proc. Narkotin an, vom ersteren also doppelt so viel und vom letzteren nur halb so viel, wie in dem Laudanum Sydenhami.

d. *Tinctura Opii nigra* (Guttae nigrae; Gouttes noirs; Black Drops). Die ursprüngliche Vorschrift dieser berühmten Arzneiform der Engländer ist häufig verändert und dadurch zu verbessern gesucht worden, aber alle neueren Vorschriften kommen darauf im Allgemeinen zurück, dass man eine Mischung von Opium, Muskatnüssen mit destillirtem Essig bei +100° eine halbe Stunde lang digirirt, dann Zucker und Bierhefe zusetzt, 6 Wochen lang der Gährung überlässt, den Auszug abscheidet und so weit verdunstet, dass er gerade doppelt so viel beträgt wie das angewandte Opium. Man hat nun ein syrupförmiges schwarzbraunes Liquidum von etwa 1,2 spec. Gewicht. Das Ausziehen des Opiums bewirken dabei also gleichzeitig die verdünnte Essigsäure, der Zucker und der zum Theil daraus entstehende schwache Weingeist, und konnte Barret daher ungefähr doppelt so viel Morphin (= 5 Proc.) und Narkotin (= 0,5

Proc.) darin finden, wie in dem vorhergehenden Laudanum de Rousseau (also eben so viel Narkotin, aber nur halb so viel Morphin, wie in dem Laudanum Sydenhami). — Hierauf geht Barret nun endlich im *sechsten* Abschnitt über zur

Herstellung aller dieser Arzneiformen von gleicher Stärke aus einem Opium, welches *mehr* oder *weniger* Morphin wie 10 Procent enthält. Den Vorschlag, bei einem morphinärmeren Opium den mangelnden Gehalt durch einen Zusatz von salzsaurem Morphin genau zu ergänzen, erklärt er für ganz unzulässig, weil der Arzt in obigen Arzneiformen meconsaures Morphin zur Wirkung bringen wolle und ausserdem auch je nach den Zusätzen zu den verschiedenen Opiumproben sehr variirende Gemische von meconsauren und salzsauren Morphin darin entstehen würden. Eine zu genau 10 Proc. Morphin ausgleichende Vermischung von einem daran reicheren mit einem daran ärmeren Opium scheint Barret wohl zu billigen, aber er hält es doch für einfacher, die anzuwendende Menge von Opium nach seinem Morphingehalt zu äquilibriren. Es ist also dazu nur erforderlich, dass man sowohl in dem vorliegenden Opium, als auch in dem daraus bereiteten Pulver und Extract den Gehalt an Morphin bestimmt und dann von diesen 3 Präparaten sowohl bei ihrer Dispensation nach ärztlichen Verordnungen als auch bei ihrer Verwendung zu anderen Arzneiformen so viel mehr oder so viel weniger abwägt, als die angeführte Ausgleichung zu den gesetzlichen 10 Proc. Morphin für ein zulässiges Opium (sowohl ganz wie als Pulver) und 20 Proc. Morphin für das Extract verlangt, was alles so leicht zu berechnen ist, dass ich eine Mittheilung der darüber von Barlett aufgestellten Formeln nicht für nöthig erachte.

Papaver Rhoeas. In einigen Pfunden der aus einer Droguerie-Handlung bezogenen *Klatschrosen* hat Franck (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVII, 111) eine merkwürdige Beimischung gefunden, nämlich eine Menge gewöhnlicher Käfer und darunter auch *Canthariden!* Er bemerkte diese Käfer erst beim Durchreiben durch ein Speciessieb; sie waren also direct nicht an den Blumenblättern sichtbar, sondern von dem Klumpen derselben, wozu sie sich bekanntlich beim Trocknen ganz besonders stark zusammenziehen, eingeschlossen. Diese Käfer und also auch die Canthariden müssen auf den lebenden Blumenblättern gesessen haben und damit eingesammelt worden seyn, wie merkwürdig auch ein solches Vorkommen der Canthariden erscheint, denn wären diese allein zwischen den Blumenblättern gefunden, so würden sie wahrscheinlich anderswoher zufällig dazu gekommen seyn. — Eine solche Beimischung dürfte jedoch wohl nur eine Seltenheit, aber darum doch nicht ausser Acht zu lassen seyn.

Bixineae. Bixineen.

Bixa orellana. Stein (Chemisches Centralblatt XII, 939) hat von De Vry selbst bereiteten *Orlean* erhalten und diese authenti-

sche Probe zu verschiedenen chemischen Versuchen angewandt. De Vry hatte die Früchte (sollen wohl Samen heissen) auf Java gesammelt, in alkalischem Wasser sich an einander den sie bedeckenden Orlean abreiben lassen, denselben durch ein Sieb abgeschlämmt, das Durchgegangene mit Schwefelsäure sauer gemacht, den dann sich abgesetzten Orlean ausgewaschen und getrocknet.

Dieser Orlean bildete einzelne harte, dem Englischroth ähnlich gefärbte, im Innern etwas dunkler gefärbte Stücke. Durch Auskochen mit Wasser und Filtriren wurde eine im Durchsehen gelbe und im auffallenden Lichte grünliche Abkochung erhalten, welchen Dichroismus weitere Abkochungen nicht zeigten. Diese Abkochungen reagirten sauer, enthielten einen durch Kohle daraus wegnehmbaren Bitterstoff und einen nach dem Entfernen desselben eine alkalische Kupferlösung reducirenden Körper, aber keine Gerbsäure. Der beim Verdunsten bleibende Rückstand wurde durch concentrirte Schwefelsäure nur braun. Die Orleanmasse enthielt auch ein fettartiges Harz, was erst durch 8maliges Behandeln mit Petroleumäther und darauf durch ebenfalls 8maliges Ausziehen mit Aether völlig daraus zu entfernen war. Dasselbe betrug etwa die Hälfte der Orleanmasse und etwa das Doppelte von dem schliesslich isolirten reinen

Bixin. Dieses Bixin ist in ätzenden und kohlensauren Alkalien auflöslich. Eben so löst es sich in 25,4 Theilen siedendem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten nur langsam und theilweise wieder ab, so dass schliesslich 89 Theile nur 1 Theil Bixin aufgelöst behalten. Eine verdünnte Lösung in Alkohol hat eine gelbe und eine concentrirte Lösung dagegen eine gelbrothe bis braunrothe Farbe und einen bitteren Geschmack. Die Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker orange, durch Quecksilberchlorid bräunlich gelb, durch essigsaure Thonerde rothgelb, durch essigsaures Kupferoxyd braungelb und durch Eisenchlorid braunroth gefällt, während Zinnchlorür und Zinnchlorid keine Reaction zeigen, aber auf Zusatz von Ammoniak entstehen schöne hochgelbe Fällungen. Das Bixin löst sich ferner in 345 Theilen Aether, 3435 Theilen Schwefelkohlenstoff und 933 Theilen Chloroform. Kocht man die Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so findet keine Zuckerbildung statt (das Bixin ist mithin kein Glucosid), aber die Flüssigkeit färbt sich braun und setzt dann eine braune amorphe Masse ab. Die Lösung wird durch Chlorwasser augenblicklich und durch Chlorkalk erst beim Erhitzen entfärbt, während sich dabei ein weisser chlorhaltiger Körper abscheidet. Schweflige Säure entfärbt nicht und beim Kochen nur unvollständig. Beim anhaltenden Kochen mit einer alkalischen Kupferlösung bemerkt man eine Reduction von Kupfer, und Salzsäure scheidet dann aus der Flüssigkeit einen braunen Körper ab. Durch Kochen mit übermangansaurem Kali entstehen mehrere Producte und darunter auch Oxalsäure. Beim anhaltenden Kochen mit Natronlauge entwickelt das Bixin einen angenehmen Geruch nach Naphthylamin, in Folge dessen es Stickstoff enthält, der aber in dem sorg-

fältigst gereinigten Bixin nur 0,77 Proc. betrug. Durch Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt es sich in einen schwarzbraunen Körper, aber Protocatechusäure wird nicht dabei gebildet.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das reine Bixin tief und rein blau und diese Farbe geht sehr langsam in Grün oder Braun über. Rauchende Salpetersäure färbt es ebenfalls blau, aber diese Farbe geht dann rasch in Grün, Grüngelb und zuletzt in Gelb über; es entstehen dabei verschiedene Nitroverbindungen von ungleicher Löslichkeit in Aether, und wird deren Lösung in Kali mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, so entwickelt sich, wiewohl nicht immer, ein dem Moschus ähnlicher Geruch, den auch schon Bolley bemerkt hat. Durch eine anhaltende Einwirkung erzeugt sich auch Oxalsäure.

Für die Elementar-Analysen wurde das durch Petroleumäther und Aether von fettartigem Harz befreite Bixin partiell in Alkohol gelöst und das Bixin dadurch in 2 Portionen getheilt, die beide ein braunrothes, in Wasser nicht schmelzbares Pulver bildeten, welche bei der Analyse nahezu gleiche Resultate gaben, die aber von denen von Bolley sehr abwichen. Inzwischen bekam Stein doch wieder dieselben Zahlen als er es noch einmal mit Aether und Alkohol behandelt hatte und nun analysirte, so dass er danach die Formel $C^{30}H^{36}O^{8}$ berechnet, während Bolley nach seinen Resultaten die Formel $C^{10}H^{12}O^{4}$ aufstellt.

Durch Behandlung des Bixins mit Chlorgas bekam Stein ein gelbbraunes, amorphes, lockeres pulverförmiges Substitutionsproduct $= C^{30}H^{32}Cl^{2}O^{8}$, welches also seine vorhin erwähnte Formel für das Bixin bestätigt.

Durch nascirenden Wasserstoff bekam Stein einen Körper von der Zusammensetzung $= C^{30}H^{20}O^{7}$, bei dessen Bildung das Bixin also 16H und 1O verloren hat, während man hier einen Wasserstoffreicheren Körper hätte erwarten sollen.

Das beim Behandeln mit Petroleumäther und Aether durch Verdunsten dieser Lösungsmittel erhaltene fettartige Harz war wie das Bixin gefärbt, schmierig und zähe, roch veilchenähnlich, färbte sich durch Schwefelsäure braun, war nicht verseifbar und gab bei der Analyse Zahlenwerthe, welche sehr gut mit der Formel $C^{80}H^{60}O^{7}$ übereinstimmen, welche auch Johnston für ein Harz in der Benzoe aufgestellt hat.

Sileneae. Sileneen.

Gypsophila Struthium. Ueber das *Saponin* hat Rochleder (Journ. f. pract. Chem. CII, 98) die Resultate neuer Versuche mit demselben mitgetheilt (vergl. Jahresb. für 1862 S. 90). Er hat es in Folge derselben für nöthig gefunden, die damals angenommene grosse Zusammensetzungsformel desselben $= C^{128}H^{212}O^{72}$ auf die Hälfte herabzusetzen und darin den Gehalt an Wasserstoff um 1 Aequivalent zu erhöhen, so dass sie nun die Gestalt von $C^{64}H^{108}O^{36}$

bekommen hat, und die Spaltung des Saponins durch Säuren jetzt mit

$$\frac{C^{64}H^{108}O^{36}}{4HO} \Big\} = \Big\{ \frac{C^{28}H^{44}O^{4}}{6C^{6}H^{12}O^{6}}$$

vorgestellt werden muss, wodurch sich eine grosse Verwandtschaft des Saponins mit dem Caincin (S. 63) und wiederum des

Sapogenins $= C^{28}H^{44}O^{4}$ mit dem Caincigenin (S. 64) $= C^{28}H^{48}O^{4}$ ergab, die Rochleder dann weiter verfolgte.

Das dieses Mal erhaltene Saponin lieferte beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Alkohol weisse, seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln. Es löst sich auch in Aether und in verdünnter Kalilauge auf, und aus der letzteren schlägt starke Kalilauge eine Kaliverbindung in weissen Flocken nieder. Es löst sich ferner leicht in einer Lösung von Kali in Alkohol, und enthält eine solche Lösung kein überschüssiges Kali, so bleibt sie beim Verdünnen mit Wasser klar, anderenfalls scheidet Wasser die Kaliverbindung daraus ab. Das Sapogenin erscheint daher wie eine schwache Säure. So wie das Sapogenin früher erhalten und, selbst als gallertartig auftretend, beschrieben war, ist es noch nicht völlig gebildet, die Spaltung des Saponins also noch nicht vollkommen durchgeführt gewesen, namentlich enthält das gallertartige noch $^1/_3$ des Kohlehydrats für den Zucker, und ist darum doch kein Gemenge mit noch unverändertem Saponin.

Durch Kochen mit einer concentrirten Kalilauge wird das Sapogenin nicht verändert, wenigstens nicht einfach gespalten, sondern schliesslich mit Bildung einer braunen schmierigen Masse, etwas Essigsäure, Buttersäure etc. völlig zerstört.

Als Rochleder das Saponin mit Alkohol übergoss und Natriumamalgam darauf wirken liess, wurde es zwar gespalten, aber das Sapogenin nicht verändert, wohl aber das damit gepaarte Kohlehydrat in verschiedene Producte verwandelt.

Rochleder lässt es dahin gestellt seyn, ob das in anderen Pflanzen (z. B. in Saponaria officinalis, Quillaya Saponaria etc.) angenommene Saponin dieselbe Beschaffenheit habe. Eine Vergleichung mit dem

Senegin, womit bekanntlich Bolley dasselbe für identisch erklärt, hat Rochleder auch dieses Mal nicht vorgenommen (Jahresb. für 1862 S. 91).

Chenopodieae. Chenopodieen.

Chenopodium album & hybridum. Ueber das in diesen beiden Gänsefüssen von Reinsch schon vor 3 Jahren (Jahresb. für 1864 S. 123) angekündigte

Chenopodin macht Derselbe jetzt (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 193) genauere Mittheilungen.

Die beste *Bereitungsweise* desselben besteht darin, dass man das frische Kraut der noch keine Blüthentrauben entwickelten Pflanzen zerquetscht und auspresst, den Saft auf +81°,25 erhitzt und dann von dem coagulirten Eiweiss abfiltrirt, welches in den

Pflanzen so reichlich vorkommt, dass 60 Theile frisches Kraut 5 Theile im ausgepressten und noch feuchten Zustande davon liefern. Der klare Saft wird darauf bei $+75°$ bis zum Extract abgedunstet, dasselbe allmälig mit 85procentigem Weingeist vermischt, die entstehende Lösung abgegossen und der Rückstand noch einige Male mit Weingeist ausgekocht. Aus diesen Alkoholflüssigkeiten scheidet sich beim Erkalten sehr viel Salpeter ab, wovon man sie befreit, vermischt und zur Hälfte abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird bei $+75°$ zur Syrupconsistenz verdunstet und mehrere Tage ruhig gestellt, wobei sich daraus körnige Krystalle von dem noch gelblichen Chenopodin absetzen, die man sammelt und auf feiner Leinwand abtropfen lässt. Aus der abgetropften braunen Lauge kann auch noch viel Chenopodin gewonnen werden, wenn man sie mit der 4fachen Menge Aether fleissig durchschüttelt. In der Ruhe sammelt sich dasselbe dann als körnige Masse zwischen dem aufschwimmenden Aether und der Lauge, so dass man jene mit Aether von dieser abschlämmen und der ersteren Portion zufügen kann. Zur völligen Reinigung wird das Chenopodin dann mit Aether schüttelnd behandelt, bis es fast farblos geworden, und in siedendem 85procentigen Alkohol gelöst, woraus es dann beim Erkalten rein anschiesst. 30 Pfund frisches Kraut liefern nur 1 Gramm davon $=0,0067$ Proc.

Das reine Chenopodin bildet ein weisses, mattes, geruch- und geschmackloses, nicht hygroscopisches Pulver. Die Körnchen erscheinen unter einem Mikroskop als aus concentrischen Nadeln bestehende Kugeln. Es löst sich in der 3 bis 4fachen Menge siedendem Wasser auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in prachtvoll das Licht brechenden Kugeln in so weit wieder ab, dass die Flüssigkeit dann nur noch $^1/_{11}$ davon aufgelöst behält. Von siedendem 85procentigem Alkohol bedarf es 77 Theile und beim Erkalten bleibt davon nur $^1/_{202}$ aufgelöst. Beim Erhitzen in einer Glasröhre bis zu $+100°$ gibt es noch kein Wasser ab, und bei $+200°$ fängt es an zu sublimiren und sich in dem oberen kalten Theil der Röhre zu schneeweissen krystallinischen Flocken zu condensiren. Bei $+225°$ schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig. Bei dem Sublimiren scheint es sich nicht zu verändern. Beim Erhitzen mit Natronhydrat sublimirt sich anfangs etwas Chenopodin zu zarten Nadeln, zugleich entweicht Ammoniak, und nach längerem Kochen erstarrt die Masse beim Erkalten strahlig krystallinisch und seideglänzend. Diese Masse löst sich dann in heissem Alkohol und aus der Lösung scheidet sich ein Salz in seideglänzenden Nadeln ab, worin offenbar eine aus dem Chenopodin erzeugte, aber noch nicht weiter verfolgte Säure enthalten ist. Aus der Lösung des Chenopodins in Alkohol scheidet Brom langsam ein rothes Pulver ab, die Flüssigkeit darüber ist ebenfalls roth und setzt darauf grosse Würfel von Bromwasserstoffsaurem Chenopodin ab. Verdünnte Salzsäure löst das Chenopodin leicht auf und bildet damit ein in Würfeln krystallisirendes Salz ab. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure bildet es in rhombischen Nadeln krystallisirende Sal-

ze. Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag. Durch diese Verhältnisse stellt sich das Chenopodin als eine organische Base heraus, ungeachtet die Lösung desselben in Wasser nicht alkalisch reagirt. Bei der Analyse desselben und des Platindoppelsalzes davon wurden Resultate erhalten, welche der Formel $C^{12}H^{26}NO^{8}$ entsprechen. — Nachher hat Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 287) dieses Chenopodin auch in der

Atriplex hortensis gefunden, welche Gartenmelde bei dieser Gelegenheit auch einen grossen Gehalt an *oxalsaurem Natron* herausstellte, ein Salz, was bisher nur selten in Pflanzen beobachtet worden zu seyn scheint.

Nach dem, was über dieses Chenopodin S. 18 bereits angeführt worden ist, scheint dasselbe nicht allein ein allgemeiner in Pflanzen vorkommender Körper zu seyn, sondern sich auch bei Gährungs- und Fäulniss-Processen bilden zu können.

Granateae. Granateen.

Punica Granatum. Wahrscheinlich in Folge der Angaben von Rump (Jahresb. für 1865 S. 65) war von dem Oesterreichischen Militair-Sanitäts-Comité eine Preisfrage über die sichere Unterscheidung der Wurzel- und Stammrinde vom Granatbaum gestellt, und hat eine von Vogl (Wochenblatt der Zeitschrift der K. K. Gesellschaft in Wien 1866 Nr. 41) eingereichte Arbeit den vollen Preis erhalten, welche Derselbe mir gütigst im Separat-Abdruck zugesandt und über welche ich daher hier gern Bericht erstatte.

Die Materialien für diese pharmacognostische Erforschung hatte Vogl aus Dalmatien in reichlicher und völlig genügender Auswahl erhalten.

Die *Wurzel* des Granatbaums ist aussen rein braun, mit dicht stehenden gröberen und feineren, etwas wellig gebogenen, meist kurzen Längsrunzeln und vereinzelten Höckern von verschiedener Grösse, an stärkeren Stücken mit flachschaligen grösseren oder kleineren Exfoliationen der Aussenrinde versehen; an solchen Stellen fast ganz glatt, gelbbraun. Der Holzkörper im Innern ist gelblichweiss und die denselben umgebende Rinde die officinelle

Cortex radicis Granati ist 1 bis 2 Millimeter dick, gelblich oder graubraun. Die *Aussenrinde* derselben ist eine starke aus 8 und mehreren Zellenreihen gebildete Korkschicht, an deren Innenseite mehrere Reihen von Korkmutterzellen folgen. Die Korkzellen, von der Fläche gesehen, sind polygonal, im radialen Durchmesser zusammengedrückt, im tangentialen dagegen etwas gestreckt. Ihre Wand ist braun, auf der Innenseite mit einer auffallend starken, von Porenkanälen durchbrochenen, farblosen Verdickungsschicht versehen, welche nach der Behandlung mit Salzsäure einen deutlichen Schichtenbau zeigt und durch Eisensalzlösungen eine tief blaue Färbung erfährt. Die *Mittelrinde* ist nur wenig entwickelt; in den starken Wurzeln fehlt sie stellenweise ganz, in den schwä-

cheren Wurzelästen beträgt ihre Dicke stets nur einen geringen Bruchtheil von der Dicke der Innenrinde. Sie besteht aus einem gleichförmigen Parenchym, gebildet von am Querschnitt 4eckigen oder nahezu 4eckigen, am Längenschnitt dagegen rundlichen und etwas tangential gestreckten Zellen, die nicht gereiht sind und eine gelblich gefärbte Wandung mit stark entwickelter Intercellularsubstanz (prim. Zellenmembran) besitzen. Als *Inhalt* führen sie farblose Körnchen, eingelagert in eine gelbbraune und bröcklige Masse, oder letztere allein. In einzelnen trifft man eine grosse morgensternförmige Krystalldruse oder einen einfachen grossen Krystall aus dem klinorhombischen Systeme an. In diesem Parenchym kommen eingestreut einzelne unverhältnissmässige grosse, rundliche, farblose, glasige, mit zahlreichen concentrischen Verdickungsschichten fast vollkommen ausgefüllte Steinzellen vor. Die *Innenrinde* ist sehr mächtig entwickelt, so dass ihr gegenüber die Mittelrinde fast verschwindet und sie den grössten Theil der Rinde ausmacht. Sie zeigt eine sehr regelmässige Structur. Zwischen einfachen, aus meist einer Zellreihe gebildeten Rindenmarkstrahlen, deren Elemente am Querschnitt fast quadratisch erscheinen, am Längenschnitt etwas gestreckt sind und blassgelbe, nicht dicke poröse Wandungen und einen der Mittelrinde analogen Inhalt besitzen, — sind regelmässig Gewebspartien (Baststrahlen) eingeschaltet, von denen jede aus 3 bis 5 radialen Reihen am Querschnitte quadratischer oder abgerundet polygonaler Zellen besteht, welche abwechselnd farblose Körnchen oder eine braune bröckliche Masse und Krystalldrusen führen, sehr dünne Wände und reichlich Intercellularsubstanz besitzen. Hier und dort findet sich im äusseren Theile der Baststrahlen eine ähnliche Steinzelle eingeschaltet wie in der Mittelrinde. Nach aussen verschmälern sich die Baststrahlen allmälig und enden an der Grenze der Mittelrinde spitz; ihre Elemente werden in dieser Richtung allmälig etwas grösser, nach innen zu immer kleiner und gehen hier endlich in eine sehr deutlich entwickelte, aus etwa 6 Zellenreihen gebildete Cambiumlage über. Die Markstrahlen verbreiten sich dagegen in peripherischer Richtung und verlieren sich schliesslich ohne Grenze im Gewebe der Mittelrinde.

Isolirt man durch Kochen mit Kalilauge oder durch Fäulniss die Elementarorgane der Innenrinde, so überzeugt man sich, dass die Baststrahlen aus langgestreckten cylindrischen oder prismatischen, beiderseits allmälig zugespitzten Schläuchen zusammengesetzt werden, die durch Querwände in einer Anzahl von Tochterzellen oder Fächer abgetheilt sind. Bei den einen dieser Faserzellen sind diese Fächer so ziemlich kubisch; jedes enthält eine einzige Krystalldruse, selten ist eine solche Tochterzelle durch eine senkrechte Scheidewand abermals abgetheilt, wobei dann jede Abtheilung für sich eine Druse besitzt. Offenbar haben wir es hier mit krystallführenden Fasern (Hartig's Krystallkammerfasern) zu thun. Die anderen und mit ihnen wechselnden Faserzellen sind durch weniger häufige Querwände in etwas längere Tochterzellen getheilt und

diese mit farblosen Körnchen gefüllt, welche einer bräunlichen Grundsubstanz eingebettet sind, oder aber die Quertheilung fehlt ganz oder ist auf eine Querwand beschränkt. In diesem Falle findet sich in den fachlosen oder zweifächerigen, dünnwandigen Faserzellen eine braune formlose Masse.

Die beiden zuletzt erwähnten Elementarorgane sind theils als *Parenchym* und theils als *Cambiform* aufzufassen. Verdickungspolster oder Siebtüpfelung ist am letzteren nicht zu erkennen. — Die Baststrahlen setzen sich also, kurz gesagt, aus wechselnden Lagen von Bastparenchym, Cambiform und Krystallkammerfasern zusammen.

Das *mikroskopische Verhalten* der Wurzelrinde besteht im Folgenden: Unter *Mandelöl* zeigen dünne Schnitte aus der Rinde in allen Zellen (mit Ausnahme des Korks, der Stein- und Krystallzellen, des Cambiforms und des Cambiums) farblose und einer braunen Masse eingesenkte Körner als Inhalt. Die Zellwände erscheinen gelblich, in den äusseren Rindenpartieen stärker als in den inneren. *Eisensalzlösungen* färben den Zellen-Inhalt blau. Unter *Wasser* erscheinen die Zellwände gelb, aufgequollen; der Zelleninhalt ist in Lösung begriffen, so dass schliesslich in den Parenchymzellen nur spärliche, farblose Molecularkörnchen zurückbleiben. In *Kalilauge* färbt sich der Schnitt sofort schön gelb, dann allmälig gelbroth bis rothbraun, und rührt diese Färbung von der Lösung des Inhalts der Zellen her; im Gesichtsfelde treten gelbe Flocken auf. Die Zellenwände färben sich gelb bis rothbraun; die Intercellularsubstanz quellt stark auf und färbt sich röthlich gelb. In *Ammoniakliquor* dehnt und entfaltet sich das Schnittblättchen, während es sich gelb färbt. Der Zelleninhalt löst sich bis auf spärliche Molecularkörnchen völlig auf und die Zellwände werden blassgelb. Setzt man *Jod* und *Schwefelsäure* zu, so nehmen die letzteren eine schöne blaue Farbe an. Eine gleiche Färbung bewirkt auch *Chlorzinkjod* unter starkem Aufquellen der Zellwände, während die Intercellularsubstanz nicht aufquellt und farblos bleibt. In einem Tropfen einer *Eisenvitriollösung* färben sich die Schnitte sofort schön indigoblau. In allen Zellen der Rinde, mit Ausnahme der Krystallzellen, erscheinen kleine, abgerundet 3eckige oder eiförmige, tief blaue Körnchen, die sich allmälig bis auf blaue Flocken lösen, während im Gesichtsfelde blaue, feinkörnige Streifen auftreten. Die Zellwände färben sich nicht blau. Lässt man hierauf Kalilauge zutreten, so werden die noch nicht gelösten Körnchen braunroth und lösen sich zum Theil mit braunrother Farbe, und die Zellwände färben sich bräunlich gelb. In *Jodlösung* erscheint der Zelleninhalt, gleichwie im Wasser, grösstentheils gelöst, nur in einzelnen Zellen der Mittelrinde finden sich spärliche blaue kleine Körnchen; ein gleicher Inhalt tritt in vielen Zellen des Bastparenchyms (und im Holze im Holzparenchym) auf. Die Zellwände der Rinde sind blassgelb (jene des Holzes goldgelb, und in vielen Spiroiden machen sich blassgelbe Füllzellen bemerklich). In verdünntem *Alkohol* löst sich der Zelleninhalt zum grössten Theile;

setzt man Eisenvitriol zu, so erscheint im Gesichtsfelde ein feinkörniger blauer Niederschlag; die innerste Zellhautschicht ist indigoblau gefärbt. Kocht man dünne Schnitte in Alkohol, so färben sie sich gelblich; die Intercellularsubstanz ist farblos, die Zellwände gelblich; beide färben sich durch verdünnte Schwefelsäure und Cochenillauszug weinroth. *Essigsäure* wirkt wie Ammoniakliquor, indem sie den Zelleninhalt der Mittelrinde bis auf spärliche kleine Körnchen löst, die Zellwände erscheinen aber farblos. Eisenvitriollösung färbt den ungelöst gebliebenen Inhalt vieler Baststrahlzellen, so wie zahlreiche Flocken im Gesichtsfelde blau. In verdünnter *Schwefelsäure* quellen die Zellwände stark auf, werden hyalin und beim Erwärmen löst sich die primäre Zellenmembran (Intercellularsubstanz), die Korkzellen werden blass bräunlich; auf Zusatz von Chlorzinkjod färben sich die dünn gewordenen Zellwände blau, die Reste der primären Membranen blassblau. Der Inhalt der Mittelrindezellen zieht sich durch die verdünnte Schwefelsäure als graugelber Schlauch in toto von der Zellwand ab; die Drusen lösen sich allmälig unter Bildung zahlreicher, spiessiger Krystalle. Jodalkohol färbt die retrahirten Schläuche und Körnchen goldgelb bis gelbbraun, zum Theil schwarzblau. Concentrirte *Salzsäure* und *Schwefelsäure* lösen die Zellwände auf; der Zellinhalt verhält sich ähnlich wie bei der verdünnten Schwefelsäure. In *Kupferoxyd-Ammoniak* schwellen die Zellwände auf, werden anfangs weiss, hyalin, später bläulich, während die primäre Zellenmembran farblos bleibt.

Das von dieser Rinde eingeschlossene *Holz der Wurzel* besteht seiner Hauptsache nach aus Holzfasern, welche theils einfach, theils durch 1 bis 2 Scheidewände gefächert, am Querschnitt fast quadratisch sind, einen mit Luft erfüllten Innenraum und einen Durchmesser von 0,0060 bis 0,0090‴ besitzen, während die Wanddicke nur 0,0009‴ beträgt. In dieser Grundmasse, welche von keinen regelmässigen hervortretenden Markstrahlen durchschnitten wird, kommen weite, meist zu 2 bis mehreren in Gruppen vereinigte Spiroiden (Holzgefässe) vor, umgeben und seitlich verbunden durch Holzparenchym, das in dieser Art allerdings nur wenig hervortretende falsche Jahresringe bildet. Die im Durchmesser 0,0060‴ betragenden Holzparenchymzellen führen Stärke neben Gerbsäure. Die Spiroiden sind netzförmig, porös, meist durchaus weit, mit einem Durchmesser von 0,0060 bis 0,0240‴.

Was ferner den *Stamm* und die *Aeste* des Granatbaums anbetrifft, so sind die Aststücke von 1 Zoll Dicke auf der *einen* Seite ihrer Peripherie graubraun mit silberweissem Anfluge, etwas glänzend, mit feinen ziemlich dicht stehenden, kurzen Längsrunzeln, wenigen kurzen Korkreihen und mehr oder weniger zahlreichen, meist gruppenweise beisammenstehenden, sehr kleinen, runden, schwarzen Punkten oder Tüpfeln, welche die Apothecien einer Flechte (Graphiden) darstellen. Die *andere* Seite der Ast-Peripherie ist mit schmalen und breiteren, flachen, längsverlaufenden, gelbbraunen Korkleisten bedeckt, welche dicht beisammen stehen, sich

an ihren beiden Enden allmälig verschmälern, auch wohl in longitudinaler Richtung zu längeren Leisten zusammenfliessen, oder an Breite sehr zunehmen, so dass sie dann mehr Korktafeln vorstellen. Im Ganzen beträgt ihre Breite gewöhnlich 2 bis 3 Millimeter und ihre Länge bis 2 Centimeter. In den Zwischenräumen ist die Rinde graubraun, fein runzlich, stellenweise dieselben schwarzen Apothecien tragend. Schabt man die Peridermhülle weg, so tritt eine glatte, glänzende, schmutzig grüne Fläche auf. Die Rinde ist etwa 1 Millimeter dick, grünlich gelb; das eingeschlossene Holz blassgelb. 3 bis 4‴ dicke Aststücke sind aussen umbra- oder dunkelroth-braun, gleichmässig dicht längsrunzlich, ohne alle Korkwucherungen, stellenweise einen kurzen und spitzen Dorn tragend oder mit Flechtenresten versehen. Unter dem abgeschabten Periderm zeigt sich eine schmutziggrüne glänzende Schicht. Die Rinde aller Stämme ist schwarzgrau oder schwarzbraun mit dicken Korkwucherungen, tiefen Rissen und Spalten, reichlichen Flechten-Ansätzen, und hat überhaupt ein stark verwittertes Ansehen.

Die *Aussenrinde* ist bei den Stammstücken eine mehr oder weniger mächtige Borke, bei den stärkeren Aesten eine stellenweise sehr mächtige Korklage, im Allgemeinen an 10 und mehreren Reihen von Korkzellen dick. Bei den jüngeren Aesten findet sich ein aus wenigen Zellenreihen gebildetes Periderma, oft noch mit deutlich nachweisbarer Epidermis. Die Korkzellen entwickeln sich unter der Oberhaut aus den äussersten Zellreihen der Mittelrinde. Die Korkzellen zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie an der Wurzel, nur sind sie hier im Ganzen länger und schmaler. Die *Mittelrinde* lässt bei Aststücken eine deutliche Trennung in 2 Gewebsschichten erkennen. Die äussere an die Korkmutterzellen sich anschliessende Schicht besteht aus rundlichen Zellen mit reichlicher Intercellularsubstanz, ein unregelmässiges Gewebe bildend mit körnigem gelbgrünen Inhalt (Chlorophyll). Die innere Schicht der Mittelrinde enthält kurz-cylindrische, etwas tangential gestreckte, und in Längsreihen geordnete Zellen mit weniger hervortretender Intercellularsubstanz und einem Inhalte, der wesentlich aus farblosen und in eine braune bröcklige Masse eingesenkten Körnchen besteht. Eingestreut kommen in dieser Gewebsschicht, welche der Mittelrinde der Wurzel entspricht, wie in jener, einzelne Krystallzellen und die oben beschriebenen Steinzellen vor. Die *Innenrinde* zeigt dieselbe regelmässige Anordnung der Elementartheile, wie in der Wurzel; die Baststrahlen, gewöhnlich 3, 4 und 5 Zellen breit, sind ebenfalls aus Siebgewebe, Krystallfasern und Bastparenchym zusammengesetzt, welche Zellenformen einen analogen Inhalt führen und am Querschnitt fast quadratisch mit einem Durchmesser von 0,0030‴ erscheinen. Die *Markstrahlen* sind 1 Zelle breit, ihre Zellen auffallend radial gestreckt und etwa eben so lang als hoch. Die Cambiumschicht tritt nicht deutlich hervor.

Das *mikrochemische Verhalten* dieser Rinde von Stamm und Aesten besteht in Folgendem: Unter *Oel* zeigen dünne Schnitte alle Elementar-Organe der Rinde (mit Ausnahme der Periderm-, Stein-

und Krystallzellen) mit Körnchen ausgefüllt, die sich durch Eisensalzlösungen blau färben. Unter *Wasser* erscheinen in den Zellen der Mittelrinde gelbe oder grüne Körnchen (Chlorophyll), in der Innenrinde und im Holze farblose Körnchen. Die Zellwände erscheinen farblos. *Kalilauge* löst den Zelleninhalt mit rothbrauner oder fast purpurrother Farbe, die Zellwände erscheinen dann aufgequollen; im Gesichtsfelde tritt ein feinkörniger gelbbrauner Niederschlag auf. In einer *Eisenvitriollösung* erscheint ein Schnitt schön indigoblau; alle Zellen der Rinde, der Markstrahlen und des Holzparenchyms sind mit schwarzblauen Körnchen erfüllt; ein Zusatz von Kalilauge färbt sie rothbraun, die Zellwände röthlich. *Ammoniakliquor* dehnt die Schnitte nicht sehr aus, färbt sie röthlich gelb, löst aber nicht viel auf, da in den meisten Zellen noch Körnchen zurückbleiben, die nach einer Neutralisation mit Essigsäure auf Zusatz von Jodlösung sich blau färben. Unter Jodlösung erscheinen in den Zellen der Mittelrinde spärliche kleine blaue Körnchen neben noch kleineren goldgelben; die Zellwände sind gelblich. In den Baststrahlen-, Holz- und Markstrahlenzellen finden sich kleine rundliche oder ellipsoidische blaue Körnchen, und in den Cambiformzellen goldgelbe und undeutlich granulöse Massen. In verdünntem *Alkohol* zeigen sich überall Körner und Körnchen, während sich darin nur wenig auflöst. Zusatz von Eisenvitriol färbt sie blau. *Essigsäure* löst den Inhalt der Zellen nur theilweise, welcher in der Rinde und dem Holz graulich und feinkörnig erscheint. *Eisensalzlösungen* zeigen in den Zellen der Mittel- und Innenrinde farblose Körner, eben so im Holzkörper, oft einer blauen Masse eingelagert, im Gesichtsfelde nur spärliche blaue Flocken. Verdünnte *Schwefelsäure* wirkt ähnlich wie Essigsäure; die Zellwände erscheinen nicht stark aufgequollen, der Zellinhalt grau gefärbt, feinkörnig, zerfallend, in den Zellen der Innenrinde und des Holzes farblose Körner; die Krystalldrusen zerfallen in spiessige Krystalle.

Der von dieser Rinde eingeschlossene *Holzkörper* der Aeste hat dieselbe Zusammensetzung wie das Wurzelholz, doch treten hier sehr regelmässig 1 Zelle breite Markstrahlen auf, welche 2 bis 4 Zellen breite Holzkeile seitlich begrenzen. Die *Holzfasern* sind dickwandig, am Querschnitt rundlich, 0,0036 bis 0,0060‴ stark mit einer Wanddicke von 0,0009‴. Sie sind beiderseits lang zugespitzte oder an den Enden bajonettförmig ausgezogene, bis 0,240‴ lange Fasern. Das *Holzparenchym* ist nur spärlich und nur um die Spiroiden herum entwickelt. Die Zellen desselben besitzen einen Durchmesser von 0,0060‴ und eine Länge von 0,0120‴. Die *Spiroiden* (Holzgefässe) sind im Stammholze spärlich vorhanden, meist stehen sie vereinzelt oder zu 2 hinter einander innerhalb der von den Holzfasern als Grundmasse gebildeten Holzkeile. Ihr Durchmesser beträgt 0,0060 bis 0,0120‴. Sämmtliche *Holzelemente* sind (mit Ausnahme der lufterfüllten und mit Stopfzellen versehenen Spiroiden) mit einem körnigen Inhalte versehen. Die Körnchen haben einen Durchmesser von 0,0018 bis 0,0024‴, so dass sie in den

Holzfasern, gewöhnlich in einfacher Reihe übereinander liegend, das Lumen derselben vollkommen füllen. — Einige andere Attribute des Holzkörpers von Stamm und Aesten sind schon vorhin bei der Rinde mit aufgeführt.

In dieser so gründlich und speciell erforschten inneren Organisation liegen nun die eben so characteristischen als sicheren Kennzeichen zur Unterscheidung der Wurzel und ihrer Rinde mit bekanntlich ansitzenden Holzsplittern von den Aesten und deren Rinde, und Vogl resumirt sie nach einer längeren vergleichenden Exposition kürzer in folgender Art:

Wurzelrinde.	*Astrinde.*
Reinbraun, dicht längsrunzlich, mit flachschaaligen Exfoliationen, ohne jede Spur von Flechtengebilden. Unter dem abgeschabten Periderm gelb oder gelbbraun.	Graubraun, mit longitudinalen, gelbbraunen Korkleisten, oder schwärzlich braun, gleichmässig längsrunzlich ohne Korkleisten, mit mehr oder weniger zahlreichen, schwarzen, punktförmigen Apothecien, ohne flachschaalige Exfoliationen. Unter dem abgeschabten Periderm grün.
Mittelrinde fehlend oder schwach entwickelt, ein gleichförmiges Parenchym von am Querschnitt viereckigen, etwas tangential gestreckten Zellen mit reichlicher Intercellularsubstanz, die in verdünnten Säuren löslich ist. Keine Chlorophyllschicht.	*Mittelrinde* deutlich aus 2 Gewebsschichten bestehend, die äussere Chlorophyll führend. Intercellularsubstanz schwach entwickelt, nicht in verdünnten Säuren löslich.
Innenrinde mit quadratischen Markstrahlenzellen, einer sehr deutlich hervortretenden Cambiumschicht. Alle Elemente weiter. Zelleninhalt in Wasser, Alkohol, Ammoniakliquor und Essigsäure fast vollkommen löslich, nur spärliche Stärkekörnchen zurücklassend.	*Innenrinde* mit radial gestreckten Markstrahlenzellen und einer nicht hervortretenden Cambiumschicht. Alle Elemente enger. Zelleninhalt in Wasser, Alkohol, Ammoniakliquor und Essigsäure nur zum Theil löslich, in allen Gewebselementen reichlich Stärkekörnchen zurücklassend.
Holz der Wurzel.	*Holz der Aeste.*
Gelblich weiss, ohne hervortretende Markstrahlen. Holzparenchym in falschen Jahresringen. Holzfasern quadratisch und luftführend. Spiroiden zahlreich und meist in Gruppen.	Blassgelb, mit deutlich hervortretenden Markstrahlen. Holzparenchym nicht in falschen Jahresringen. Holzfasern rundlich, relativ dickwandig, Stärke und Gerbsäure führend. Spiroiden sparsam.

Die im österreichischen Handel coursirende Cortex radicis Granati ist nach Vogl nicht der Wurzel, sondern fast ausschliesslich den oberirdischen Aesten des Granatbaums entnommen (dasselbe Urtheil dürfte über diese Rinde auch wohl in allen andern europäischen Ländern gefällt werden können). Die Holzsplitter, welche sich dieser Handelswaare beigemischt finden, gehören nach Vogl durchaus dem Stammholze des Baumes an. Im Uebrigen ist jedem Apotheker diese Rinde als Handelswaare wohl bekannt, und die ungleiche Beschaffenheit derselben von nun an durch obige Nachweisungen sicher zu beurtheilen. Auch folgt aus denselben, dass die Bestandtheile in der Rinde der Wurzel und des Stamms oder der

Aeste sehr verschieden sind, und darüber also, ob man die Rinde vom Stamm und Aesten der von Anfang an gebrauchten und bewährten Rinde von der Wurzel so ohne Weiteres substituiren könne, dürfte wohl kein Zweifel mehr vorliegen. — Die *Gerbsäure* in der Granatwurzelrinde ist ferner von Rembold (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLII, 284) chemisch studirt worden. Zur Darstellung derselben für diesen Endzweck wurde die Rinde mit Wasser ausgekocht und das Decoct in 2 Pausen nach einander mit Bleizucker gefällt. Der erste Niederschlag war schmutzig bräunlich gelb und der zweite viel heller und reiner gelb. Beide wurden getrennt abfiltrirt, ausgewaschen, in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösungen der dadurch wieder frei gewordenen Gerbsäure von dem Schwefelblei abfiltrirt. Aus diesen beiden Lösungen hat Rembold die Gerbsäure nicht isolirt, sondern dieselben sogleich direct mit Schwefelsäure heiss behandelt, um die Zersetzungsproducte von derselben zu studiren und dadurch die chemische Natur und Zusammensetzung der Gerbsäure in der Granatwurzelrinde zu ermitteln, und hat es sich dabei ergeben, dass dieselbe ein Glucosid ist, und dass dieselbe durch den Einfluss der Schwefelsäure in einen syrupförmigen Zucker $= C^{12}H^{24}O^{12}$ und in Ellagsäure (Jahresb. für 1845 S. 69) $= C^{28}H^{12}O^{16}$ zerfällt.

Nach diesen Resultaten berechnet nun Rembold die Zusammensetzungsformel der Granatgerbsäure zu $C^{40}H^{32}O^{26}$ und die Spaltung derselben erfolgt somit nach

$$\left.\frac{C^{40}H^{32}O^{26}}{2HO}\right\} = \left\{\frac{C^{28}H^{12}O^{16}}{C^{12}H^{24}O^{12}}\right.$$

ganz einfach unter Assimilirung von 2 Atomen Wasser in Ellagsäure und Zucker zu gleichen Atomen, und eben dadurch hat sich die Granatgerbsäure als eigenthümlich herausgestellt.

Bei diesen Versuchen hat Rembold auch das Vorkommen von Mannit und Gallussäure beobachtet, welche beiden Körper bekanntlich schon von Wackenroder, Mitouart etc. in der Rinde gefunden worden sind.

Camelliaceae. Camelliaceen.

Thea chinensis. Aus den von ihren Handlungsfreunden in China, Japan, Assam und Java eingezogenen Nachrichten über den Ursprung, über die Bereitung und die Sorten vom *Thee* theilen Grundherr & Hertel (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVIII, 201) die folgenden Verhältnisse mit.

Nach den meisten Angaben ist der Theestrauch überall derselbe, und die Güte seiner sich rasch entwickelnden Blätter ist abhängig einerseits von dem Clima, Boden und der Culturweise, und anderseits von der Zeit, dem Entwickelungsgrade etc., worin die Blätter davon abgepflückt werden. Die erste Erndte liefert den besten Thee und dann in der Güte abnehmend bis zur sechsten Erndte, und die feinsten Theesorten liefern die noch zarten Blätter an den Spitzen der Zweige.

Zur Erzielung der *grünen* Theesorten werden die Blätter auf Pfannen über Feuer ziemlich rasch getrocknet, dabei häufig benetzt, ausgedrückt, geschüttelt und gerieben. Das angebliche Präpariren derselben auf Kupferplatten wird von allen Seiten her bestimmt in Abrede gestellt.

Für die Herstellung der *schwarzen* Theesorten müssen die Blätter vorher eine Art von Gährung durchmachen, um ihnen das Narkotische zu nehmen.

Im Uebrigen sollen bei der Fabrikation beider Theesorten in den verschiedenen Ländern noch so vielerlei Manipulationen etc. vorgenommen werden, dass deren Mittheilung schon insoweit, als sie bekannt sind, eine weitläufige Abhandlung erfordern würde.

Das *Färben* der grünen Theesorten und das Parfumiren einiger schwarzen und auch grünen Theearten soll daneben jedoch auch seinen ungestörten Fortgang behaupten und vorzüglich in Canton geschehen (Jahresb. für 1844 S. 47). Grundherr und Hertel führen dann folgende Ausfuhrsplätze und die Arten aus denselben auf:

α. Schwarze Theesorten.

1. *Foochow* ist der Hauptausfuhrshafen von China und liefert folgende *schwarze* Theesorten:

a. *Congo* in sehr grossen Quantitäten und reicher Auswahl, namentlich ordinären Grus-Thee, sehr geringe bis gut ordinäre grusige und weniger grusige Parthieen. *Raysow* von gut ordinär bis zu den feinsten Qualitäten. *Packlings* und *Present* meistens fein bis extrafein.

b. *Souchong* von geringer bis zur feinsten Qualität, sehr aromatisch. Lapseng ist der Name eines Lieferanten, dessen Theearten gern genommen werden.

c. *Pecco Souchong* und *Pecco Congo* meistens fein, eben so *Pecco Orange* klein, kraus und fein parfümirt.

d. *Pecco* von sehr ordinärer bis zur allerfeinsten Qualität, sowohl schwarz und weiss als auch gelblich bunt gemischt. Sic Qua ist ein berühmter Lieferant derselben. Die Pecco-Theearten kommen selten fertig verpackt aus dem Innern den Fluss herunter, meistens liegen sie noch ganz heiss (?) lose in den Kähnen und werden erst in Foochow verlesen und verpackt.

e. *Olong* von Ordinär bis zu den feinsten Arten.

f. *Mandarin Pecco* eine gelbbräunliche Art.

2. *Shangai* und *Hankow*, welcher letzterer Platz viel weiter den Fluss hinauf ganz im Innern des Productenlandes belegen ist, liefern auch sehr viele schwarze Theearten, namentlich *Congo* mit den Bezeichnungen *Onam*, *Ningchow*, *Hohow*, *Oopack* und *Moning*, welche sämmtlich in England *Black leaf Teas* genannt werden, während hier die Congo-Theearten *Read leaf Teas* heissen.

Die mit „Oopack“ und „Moning“ bezeichneten Arten sind nicht selten von feiner bis extrafeiner Qualität. *Souchong* kommt neuerdings und *Pecco* ganz selten von daher, und sind Pecco-Theearten von Shangai mit vielen gelbbräunlichen Blättern vermischt.

3. *Canton* exportirt von schwarzen Theearten hauptsächlich a) *Congo* meistens präparirt, sogenannte *Tysan* und *Tyschan* in ansehnlichen Quantitäten; b) *Pouchong Padre* in Paqueten; c) *Oolong* theilweise parfümirt; d) *Caper Souchong* gekugelt, meist parfümirt, fast gelb; c) *Pecco*, der gleichwie Souchong jetzt nur noch sehr selten daher kommt.

4. *Amoy* liefert nur schwarze Theearten, meist *Congo* und etwas *Souchong* geringer und mittel Qualität mit etwas erdigem, an Java- und Assam-Thee erinnernden Geschmack.

5. *Assam* liefert alle Theesorten, hauptsächlich die schwarzen, in ziemlich bedeutender Quantität. Dieselben haben aber in Deutschland noch keinen Eingang gefunden, und führen G. & H. nur *Bohea* von vorzüglicher Güte, und Pecco ganz ungewöhnlich fein und nur mit weissen Spitzen. In England werden die Assam-Thees wegen ihrer ungewöhnlichen Stärke hoch bezahlt.

6. *Java* exportirt alle Theearten in *schwarz* und *grün* in der Art, dass jede einzelne Plantage fast sämmtliche Arten bereiten lässt. Fast jährlich kommen neue Plantagen hinzu, und um den Werth der Producte genauer beurtheilen zu können, müsste man alle Theesorten der einzelnen Plantagen in verschiedenen Jahrgängen nebeneinander haben. Die *Singapore-Pouchongs* sind gewöhnlich von ganz geringer Qualität und werden nur der billigen Preise und der zierlichen Verpackung wegen genommen. Ob sie bei Singapore wachsen, ist unentschieden.

β. Grüne Theesorten.

1. *Shangai* und *Kuiking*, welcher letzterer Platz ganz im Innern des Productenlandes belegen ist, liefern den besten grünen Thee der verschiedenen Arten: *Haysanchin*, *Tonkay*, *Younghaysan*, *Hysan*, *Imperial* und *Gunpowder*, und gehen dieselben hauptsächlich unter den Bezeichnungen *Fychow*, meist in den ziemlich gebläuten Mittel-Qualitäten, *Pingsuay*, die sich durch besonders perfect gerollte und auch gut schmeckende Imperials und Gunpowder auszeichnen, und *Mayune*, welche, wenn echt, gewöhnlich sehr fein aromatisch von Geruch und Geschmack fallen. Früher gab es bei uns ausserordentlich viel Haysanchin und Tonkay, der erstere ist jedoch seit einiger Zeit verschwunden und der letztere nur noch in spärlicher Auswahl.

2. *Canton* liefert ausser den obigen schwarzen Theearten auch ziemlich sämmtliche grünen Theesorten, meist präparirt und gefärbt, wenig gutschmeckende, sogenannte *Canton made* und *New made* Waare, letztere sehr hübsch aussehend und nicht übel von Geschmack. *Younghaysan* und *Haysan* in kleinen Quantitäten, *Imperial* und *Gunpowder* häufig in grösseren Massen.

3. *Java* liefert ebenfalls *grüne* Theesorten in reichster Auswahl, und die hauptsächlichsten Plantagen sind dort: Bagalen, Tjormboeilonit, Tjarrenang, Parakansalak, Djatinangor, Tjnedjang und Sinagar, wovon letztere die geringsten Sorten liefern.

4. *Japan* ist dagegen nur erst mit 2 feinen grünen Theesorten vertreten, welche sich in Europa bald Eingang verschaffen werden.

Bekanntlich hat Mulder die Gerbsäure im Thee für *Gallusgerbsäure* erklärt und Rochleder (Jahresb. für 1847 S. 110) sie nicht allein davon verschieden gefunden, sondern auch noch eine andere Gerbsäure im Thee entdeckt, welche er *Boheasäure* genannt hat. Jene fand Rochleder nach der Formel $C^{18}H^{18}O^{12}$ und diese nach der Formel $C^{12}H^{20}O^{12}$ zusammengesetzt. In Gemeinschaft mit Malin hat nun Hlasiwetz (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLII, 233) einige Versuche über die Gerbsäure im Thee angestellt, aber nicht erschöpfend durchgeführt, aus denen aber schon hervorgeht 1) dass der Thee 4 noch nicht darin erkannte Körper enthält, nämlich Gallussäure, Quercitrin, Oxalsäure, Quercetin, und 2) dass Rochleder's Boheasäure ein Gemisch dieser 4 Körper mit der fraglichen Gallusgerbsäure gewesen seyn kann, so dass sie jedenfalls in Frage gestellt erscheint.

Die eigentliche Gerbsäure des Thee's ist dabei nicht weiter gekennzeichnet worden, aber wenn der Thee ausser derselben auch Gallussäure enthält und diese nur aus Gallusgerbsäure resultiren kann, so scheint sie doch mit Mulder bis auf Weiteres wohl als Gallusgerbsäure betrachtet werden zu können.

Hippocastaneae. Hippocastaneen.

Aesculus Hippocastanum. Die Gerbsäure in fast allen Theilen der Rosskastanie ist von Rochleder (Journ. für pract. Chem. C, 346—366) sehr ausführlich studirt worden. Dieselbe findet sich vorzugsweise in der Rinde des Stammes, der Aeste und Wurzel. Sie kann fast ganz farblos aber nicht krystallisirt erhalten werden, ist nach der Formel $C^{52}H^{48}O^{24}$ zusammengesetzt, wird beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser ein Anhydrid $= C^{52}H^{44}O^{22}$, welches beim Kochen mit Wasser die verlorenen 2 Atome Wasser wieder aufnimmt, verwandelt sich durch Behandeln mit Mineralsäuren unter Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser in 2 neue rothe Körper $= C^{52}H^{44}O^{22}$ und $C^{52}H^{40}O^{20}$ (in Folge dessen die *Kastaniengerbsäure* kein Glucosid ist). Bei der Behandlung mit saurem chromsauren Kali geht sie nach

$$\frac{C^{52}H^{48}O^{24}}{O^{4}} = \begin{cases} 2HO \\ C^{52}H^{44}O^{26} \end{cases}$$

in Wasser und in ein rothes pulverförmiges Oxydationsproduct über, was wir wohl

Kastanienroth nennen können. Die Kastaniengerbsäure selbst so wie die rothen Entwässerungsproducte geben beim Schmelzen mit Kalihydrat sowohl Protocatechusäure als auch Phloroglucin das Speciellere darüber muss in der ausführlichen Abhandlung nachgelesen werden.

Rochleder (Journ. für pract. Chemie C, 415—431) hat wiederum eine neue Fortsetzung der Resultate seiner Forschungen über die Bestandtheile in allen Organen der Rosskastanie und deren natürliche Erzeugung in dem lebenden Baum oder den sogenannten

Stoffwechsel in demselben (Jahresb. für 1860 S. 70, 1862 S. 77 u. 1864 S. 96) mitgetheilt. Die Abhandlung ist sehr interessant, aber der Inhalt ist zu umfassend und der Chemie angehörig, um hier speciell mitgetheilt werden zu können. Bemerken will ich darüber nur, dass Rochleder darin einen primitiven Körper annimmt, den er als einen Glycol betrachtet und daher

Aesciglycol = $C^{14}H^{20}O^{4}$ nennt, woraus sich dann die übrigen Bestandtheile allmälig entwickeln, welche als Derivate davon anzusehen sind, zwar noch nicht alle in dem lebenden Baum gefunden, aber zur Ausfüllung der Lücken künstlich aus den gefundenen darstellbar.

Sapindaceae. Sapindaceen.

Paullinia sorbilis. Ueber diese nur in den Tropen einheimische Liane und über die daraus gewonnene

Guarana hat Peckolt (Sitzungsberichte d. K. Acad. d. Wiss. LIV, 462) verschiedene interessante Mittheilungen gemacht. Was zunächst die Liane selbst anbetrifft, so bewohnt sie insbesondere die Provinzen Para und Amazonas, und zeigt sich in grosser Menge an den Magné, Mauhé guaçu, Mauhé mirim, Papajoz und Madeira genannten Flüssen, ausserhalb der Aequatorialzone aber wohl nur cultivirt. In Para und Rio hat man Anbauungsversuche begonnen. Diese Liane ist ein grosser kletternder Strauch mit paarig gefiederten Blättern, ungeflügeltem Stiel, länglichen und buchtig gezähnten Blättchen und zottigen Kapseln, deren Samen im October und November reif werden.

Die *Bereitungsweise* der Guarana ist zwar nicht mehr ganz unbekannt, aber Peckolt stellt die mehr oder weniger abweichenden Angaben darüber von Martius, Moreira und Matheus da Cunha nach deren eigner Anschauung zusammen, und will ich sie hier in der Kürze mittheilen, um danach die zu uns kommenden Arten der Guarana danach besser beurtheilen zu können.

Nach Martius werden die reifen aus den Kapseln genommenen Samen an der Sonne getrocknet, bis der weisse sie bis zur Hälfte schüsselförmig einschliessende Samenhalter mit den Fingern abgerieben werden kann, dann in einem Mörser oder auf einer vertieften Platte von hartem Sandstein unter angemessenem Erwärmen zum feinen Pulver zerrieben, dieses mit ein wenig Wasser angerührt (was man denselben auch wohl aus der Luft anziehen lässt) und zu einem Teige geknetet, dem man dann auch noch einzelne ganze oder etwas zerklopfte Samen einarbeitet. Aus der nun bildsamen Masse werden gewöhnlich cylindrische 5 bis 8 Zoll lange Stangen, welche nach dem Trocknen 12 bis 16 Unzen wägen, seltener Kugeln geformt. Das Trocknen geschieht an dem Feuer nahe im Rauch der Hütten, um dem Product die bekannte Härte und Festigkeit zu geben. Eine zweite weniger gute Sorte wird dadurch erhalten, dass man das Pulver der Samen vor der weiteren Bearbeitung mit Cacaopulver oder Mandioccamehl vermischt. Inzwischen

ist ein solches Präparat weniger hart und fest, auf dem Bruch und als Pulver weisslich, während die ungemengte Pasta ein grünlich rothes Pulver gibt (die weissliche Farbe der geringeren Sorte dürfte aber doch nur dann vorhanden seyn, wenn man Mandioccamehl zugesetzt hatte?).

Nach Moreira werden die Samen aus den rothen Kapseln genommen, schwach geröstet, fein gestossen, mit Cacaopulver oder Mandioccamehl vermischt, dann mit Wasser zu einer bildsamen Masse angestossen, dieselbe geformt und in der Nähe des Feuers oder an der Sonne getrocknet.

Nach Matheus da Cunha werden die Samen aus den noch nicht völlig reifen Früchten mittelst Wasser herausgelöst, über schwachem Feuer geröstet, in einem ausgehöhlten Baumstamm (Pilao d. h. Holzmörser) zum feinen Pulver gestossen, mit Wasser zum bildsamen Teig angeknetet, dieser zu beliebigen Figuren geformt und getrocknet.

Im Wesentlichen erscheinen diese, wahrscheinlich an verschiedenen Orten üblichen Bereitungsweisen wohl gleich, aber es zeigen sich doch einige Abänderungen darin, die uns das etwas Ungleiche der käuflichen Guarana im Aeusseren erklären lassen.

Die von Peckolt hinzugefügte Beschreibung kann ich hier wohl als bekannt übergehen, gleichwie auch die Nachweisungen über den vielseitigen Gebrauch als Arzneimittel etc., welchen die Brasilianer von der Guarana machen; er hat auch die verschiedenen Theile der Früchte und der daraus fabricirten ächten und unvermischten Guarana sehr speciell chemisch analysirt, nämlich (a) die *Samenschale*, (b) die *Samen*, (c) *Schale* und *Samen* zusammen, und (d) die *Guarana* selbst, und er hat daraus nach Procenten erhalten:

	a	b	c	d
Caffein	2,443	4,813	3,908	4,288
Fettes gelbes Oel	0	2,296		2,950
Bräunlich grünes Weichharz	0,489	0		0
Rothes Harz	0,192	4,000		7,800
Harzartige Substanz	0	3,536		0,372
Stickstoffhaltiger Extractivstoff	0	1,727		0
Rothen Farbstoff	0,024	1,050		1,520
Amorphen Bitterstoff	0	0,080		0,050
Guaranasäure	0	0,134		0
Saponin	0,097	0		0,060
Gallussäure	0	0,017		0
Eisengrünende Gerbsäure	4,145	8,516		5,902
Rothe Gerbsäure	0	0		2,750
Eiweissartige Substanzen	0	2,377		0
Stärke	0	5,495		9,350
Glucose	1,226	0,546	3,200	0,777
Dextrin, Pektin, Schleim, Aepfelsäure etc.	1,557	8,944		7,407
Feuchtigkeit	4,145	8,988		7,650
Faserstoff und Verlust	84,682	51,830		49,126

Die Schale gab 10,191, die Samen 1,704 und die Guarana 2,600 Proc. *Asche* und 100 Theile derselben von der Schale und Samen zusammen (1) und von der Guarana (2) enthielten:

	(1)	(2)		(1)	(2)
Chlor	6,617	0,712	Kohlensäure . . .	18,630	23,287
Natron	15,479	16,438	Schwefelsäure . . .	8,904	6,013
Kali	1,870	2,712	Kieselerde, Sand, Kohle	34,910	25,616
Kalkerde	4,480	4,520	Phosphorsäure . .	4,967	5,122
Talkerde	3,630	5,068	Eisenoxyd	1,370	0,547
Thonerde	1,062	0,821	Manganoxydul . .	4,349	8,767

Rhamneae. Rhamneen.

Rhamnus Frangula. In den *Früchten* des Faulbaums hat Enz (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 106) das

Rhamnoxanthin (Jahresb. für 1866 S. 121) entdeckt und dasselbe daraus auf folgende Weise erhalten:

Die getrockneten und gröblich gepulverten Früchte werden mit Kali- oder Natronlauge siedend behandelt, die filtrirte Abkochung mit Salzsäure ausgefällt, der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit Chloroform digerirend ausgezogen. Wird dann der filtrirte Chloroform-Auszug freiwillig verdunsten gelassen, so bleibt das Rhamnoxanthin als ein schön gelbes krystallinisches Pulver zurück.

Aus der *Faulbaumrinde* bekam Enz das Rhamnoxanthin nach demselben Verfahren noch reiner und reichlicher.

Von den Eigenschaften des Rhamnoxanthins gibt Enz nur an, dass es mit Alkohol eine Lösung gebe, die durch ätzende und noch schöner durch kohlensaure Alkalien dauerhaft intensiv johannisbeerroth gefärbt werde, dass es sich durch Salpetersäure in einen hochgelben Körper verwandele, der sich in Ammoniakliquor mit johannisbeerrother Farbe löse, wodurch es von der Chrysophansäure verschieden sey, und dass es nach dem Vermischen mit Glaspulver beim angemessenen Erhitzen in goldgelben Krystallblättchen langsam sublimirt erhalten werden könne.

Rhamnus infectoria. Nachdem die bisherigen chemischen Untersuchungen über die wesentlichen Bestandtheile der *Färberkreuzdornbeeren* und der, gleichwie diese, für die Färberei so wichtigen *Persischen Gelbbeeren* (welche nach Guibourt zugleich von Rhamnus oleoides, amygdalina und saxatilis gewonnen zu werden scheinen) von Kane, Ortlieb und Bolley (Jahresb. für 1860 S. 71) zu eben so unerwarteten als verschiedenen und nur darin übereinstimmenden Resultaten geführt hatten, dass die Bestandtheile derselben andere seyn sollten, wie in den Früchten von Rhamnus cathartica, ist von Lefort (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 420) eine Untersuchung damit ausgeführt worden, deren Resultate unsere Kenntnisse darüber zu berichtigen und aufzuklären geeignet erscheinen.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die so eben angeführte ungewöhnliche Verschiedenheit in den Bestandtheilen nicht stattfindet, sondern dass nur ein ungleiches Verhältniss derselben die grossen Differenzen begründet, welche jene Früchte sowohl bei den chemischen Prüfungen als auch bei der Anwendung als Farbmaterialien bekundet haben. Die Färber-Kreuzdornbeeren und persischen Gelbbeeren enthalten denselben Farbstoff wie die Früchte von Rhamnus cathartica, nämlich das schon 1840 von Fleury (Jahresb. für 1841 S. 168) aus den letzteren dargestellte und wohl characterisirte *Rhamnin*, wie jetzt Lefort nachweist, in zwei isomerischen Modificationen, nämlich einer krystallisirbaren, in Wasser kaum löslichen, welche das Rhamnin von Fleury betrifft und für die er diesen Namen mit Fug beibehält, und einer ebenfalls krystallisirbaren, aber in Wasser leicht löslichen, welche er dagegen *Rhamnegin* nennt, und müssen daher die bisher als Bestandtheile der Färber-Kreuzdornbeeren und der persischen Gelbbeeren aufgestellten Körper (*Chrysorhamnin*, *Xanthorhamnin*, *Oxyrhamnin*, *Rhamninhydrat* und *Quercetin*) als nicht mehr existirend angesehen werden, wenn sie nicht einmal, was aber sehr unwahrscheinlich aussieht, als Vorbildungen oder als Verwandlungen vom Rhamnin erkannt werden sollten. Das

Rhamnegin kann sich sehr leicht isomerisch in das unlösliche Rhamnin verwandeln, und daher glaubt Lefort annehmen zu können, dass es sich in den Früchten aller Rhamnus-Arten immer zuerst erzeuge, um dann darin beim Reifen allmälig, aber je nach der Verschiedenheit der letzteren ungleich rasch in das Rhamnin überzugehen, weil er es in den Beeren von Rhamnus cathartica neben einer grossen Menge von Rhamnin in so geringer Menge antraf, dass er es noch nicht ganz sicher zu constatiren vermochte, dagegen aber in den Färber-Kreuzdornbeeren und den persischen Gelbbeeren neben einer gerade nicht unbedeutenden Quantität von Rhamnin so reichlich, dass es darin hauptsächlich als der Farbstoff derselben angesehen werden muss, und damit liegen die lange bekannten chemischen und technischen Verschiedenheiten zwischen den Früchten von Rhamnus cathartica einerseits und denen der anderen genannten Rhamnus-Arten klar demonstrirt vor Augen.

Zur Bereitung des Rhamnegins wählt man daher die (noch nicht völlig reifen) Färber-Kreuzdornbeeren oder persischen Gelbbeeren, zerstampft dieselben möglichst fein, übergiesst sie mit der 3fachen Menge 90procentigem Alkohol, lässt sie damit einige Stunden lang digeriren, filtrirt den braungelben Auszug noch heiss ab, lässt ihn erkalten und 12 Stunden ruhig stehen, wobei sich das mit aufgelöste Rhamnin grösstentheils daraus abscheidet, während das reichlich darin vorhandene Rhamnegin, so wie grünes Harz, gährungsfähiger Zucker etc. aufgelöst bleiben. Das Rhamnin wird nun abfiltrirt und das Filtrat an einem nicht unter $+15^{\circ}$ warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen. In einigen Tagen sieht man dann an den Rändern der Flüssigkeit und auf dem Boden des Gefässes mehr oder weniger gelbgefärbte Krusten oder krystallini-

sche Körner auftreten und sich allmälig zu blumenkohlähnlichen Efflorescenzen vermehren, welche unter einem Mikroskope als Conglomerate von gelblichen, durchsichtigen, 4seitig-prismatischen Tafeln erscheinen, welche das Rhamnegin sind (schied sich dabei aber zuerst nicht noch ein zu entfernender Rest von Rhamnin ab?). Sobald dann die Ausscheidung vollendet und die Mutterlauge syrupförmig geworden, wird die letztere davon auf einem Filtrum abtropfen gelassen, das zurückbleibende Rhamnegin mit starkem und kaltem Alkohol aufgerührt, wieder abtropfen gelassen und dieses Auswaschen mit Alkohol noch so oft wiederholt, bis derselbe ungefärbt daraus wieder abtropft, worauf man es endlich noch von etwas anhängendem Harz durch deplacirendes Behandeln mit Aether befreit und trocknet. Lefort erhielt davon aus den Früchten 5 Procent. Das Rhamnegin hält den Alkohol so hartnäckig zurück, dass es, wenn man es vor dem Behandeln mit Aether zwischen Löschpapier auspressen und den Rest von demselben in der Wärme austreiben wollte, zusammenschmelzen würde; während man es, nachdem der Alkohol und die kleine Menge Harz durch Aether daraus deplacirt worden sind, bei + 120° ohne zu schmelzen trocknen kann.

Das Rhamnegin hat eine hell citronengelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, völlig neutral und sehr leicht löslich in kaltem Wasser zu einer beim Schütteln schäumenden Flüssigkeit, aus der man es bei keinerlei Concentration krystallisirt erhalten kann. Starker und kalter Alkohol wirkt wenig darauf, aber in der Wärme löst er es sehr leicht auf, und lässt man die Lösung über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so wird das Rhamnegin nur schwierig in Krystallen wieder erhalten. Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff lösen nur sehr wenig davon auf. Von den Lösungen der kaustischen Alkalien und alkalischen Erden wird es leicht mit gelber Farbe aufgelöst, welche dann in Berührung mit der Luft rasch in Braun übergeht; aus diesen Lösungen kann keine krystallinische Verbindung erhalten werden, und hat man die Alkalien und Erden in Alkohol aufgelöst angewandt, so scheiden die Lösungen braune, schmierige, an der Luft sehr veränderliche und zu einer Analyse unbrauchbare Massen ab. Concentrirte Salpetersäure zerstört das Rhamnegin sehr rasch mit anfangs lebhaft rother Färbung, während sehr verdünnte warme Salpetersäure es in Rhamnin umformt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhamnegin mit lebhaft rother Farbe auf und vermag keinen Zucker daraus hervorzubringen, woraus folgt, dass es kein Glucosid ist. Auch kann es durch Hefe nicht in Gährung gebracht werden. Kohlensaure Alkalien färben das Rhamnegin lebhaft gelb, und dasselbe ist auch der Fall mit Alaun und gewissen anderen neutralen Salzen. Eine concentrirte Lösung des Rhamnegins in Wasser bildet in einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd in Alkohol einen schönen orangerothen Niederschlag, der in Wasser löslich ist, und in einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd einen bräunlich gelben, ebenfalls in Wasser löslichen Niederschlag. Die Salze von Eisenoxydul

und von Eisenoxyd färben die Lösung des Rhamnegins sowohl mit Alkohol als auch mit Wasser sehr dunkel gelbgrün. Platinchorid scheint mit Rhamnegin keine Verbindung einzugehen, und eine Lösung des letzteren in Alkohol reducirt salpetersaures Silberoxyd.

Bei zwei Elementar-Analysen wurden sehr gut unter einander und mit der Formel $C^{12}H^{12}O^{5} + 2\dot{H}$ gut übereinstimmende Resultate erhalten. Die vorhin angeführten Niederschläge mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd zeigten sich nach den Formeln $\dot{Pb} + C^{12}H^{12}O^{5}$ und $\dot{Cu} + C^{12}H^{12}O^{5}$ zusammengesetzt. Durch Kochen mit Wasser, welches $^{1}/_{50}$ Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure enthält, wird es nicht nach Art der Glucoside gespalten, sondern nur einfach isomerisch in Rhamnin verwandelt. — Um dieses

Rhamnin aus den Früchten von Rhamnus cathartica, amygdalina, oleoides und saxatilis zu erhalten, werden dieselben so zerquetscht, dass die ölreichen Samen darin keine Zersprengung erfahren, und dann mit Wasser etwa 1 Stunde lang erhitzt. Sind nun die Früchte reichhaltig an Rhamnin, so bindet dasselbe Hydratwasser, quellt damit zu einer citronengelben Masse auf und lässt sich dann auf einem feinen Haarsiebe mit Wasser heraus- und durchschlämmen (ähnlich wie Stärke). Nach dem Absetzen giesst man die das Rhamnegin etc. enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht das Rhamnin mit Wasser gehörig aus, trocknet und reinigt es dann durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol, wenn nöthig auch einmal mit einem Zusatz von Thierkohle und Behandeln mit Aether, um damit etwas anhängendes Harz auszuziehen. — Wird dem Wasser, womit man die zerquetschten Früchte kochen will, $^{1}/_{50}$ Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, so erhält man durch dieselbe Operation so viel mehr Rhamnin, als die Früchte an Rhamnegin enthalten, weil dieses sich durch den Einfluss der Säuren in Rhamnin verwandelt.

Das Rhamnin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, goldgelben, atlasglänzenden, durchsichtigen, quadratisch prismatischen Tafeln oder Schuppen, welche sich zu blumenkohlähnlichen Massen vereinigen und welche kaltes Wasser nur gelblich färben, sich aber nur sehr wenig darin auflösen. Im Uebrigen besitzt es nahezu dieselben Reactionen, welche vorhin für Rhamnegin angeführt wurden, auch dieselbe Zusammensetzung $= C^{12}H^{12}O^{5} + 2\dot{H}$. Ebenso geht es dieselben Verbindungen mit Bleioxyd und Kupferoxyd ein $= \dot{Pb} + C^{12}H^{12}O^{5}$ und $\dot{Cu} + C^{12}H^{12}O^{5}$.

Aus den verschiedenen Sorten der Färber-Kreuzdornbeeren und der persischen Gelbbeeren bekam Lefort sehr verschiedene Mengen von Rhamnegin und Rhamnin, was offenbar von dem ungleichen Reifezustand derselben und der durch denselben bedingten ungleichen Entwickelung des Rhamnegins und dessen ungleicher Verwandlung in Rhamnin abhängig ist.

In einer zweiten Arbeit (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. V, 17) weist Lefort nach, unter welchen Umständen man das Rhamnegin in Rhamnin verwandeln kann:

1. Zieht man die Färber-Kreuzdornbeeren oder die persischen Gelbbeeren siedend mit Alkohol aus, so enthält die Lösung alles darin natürlich vorhandene Rhamnegin, der Rückstand dagegen nur eine kleine Menge von Rhamnin. Kocht man dagegen eine kleine Quantität jener Früchte mit Wasser aus, so enthält der Rückstand eine grosse Menge von Rhamnin und der Auszug nur noch eine kleine Menge von Rhamnegin. Offenbar hat also in dem letzteren Falle durch die Reaction von Wasser, Wärme, Säuren und anderen natürlichen Bestandtheilen in den Früchten auf das Rhamnegin eine Verwandlung desselben in Rhamnin stattgefunden. Durch blosse Erhitzung des reinen krystallisirten Rhamnegins mit sowohl Alkohol als auch Wasser findet dieselbe Verwandlung nicht statt. Es muss also noch ein anderer Bestandtheil vorhanden seyn, der, wenn man mit Wasser (nicht Alkohol) operirt, die isomerische Verwandlung des Rhamnegins in Rhamnin gleichsam wie ein Ferment vermittelt.

2. Bereitet man aus den Früchten ein steifes Extract mit Alkohol, rührt dasselbe mit Wasser an und kocht, so erzeugt sich kein Rhamnin aus dem in dem Extract vorhandenen Rhamnegin; fügt man aber der Mischung vor dem Kochen ein wenig von einer Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure) hinzu, so tritt das Rhamnegin in Rhamnin verwandelt auf. Daraus folgt, dass diese Säuren jene Verwandlung vermittelnde Körper sind.

3. Lässt man eine Abkochung der genannten Früchte in Berührung mit der Luft stehen, so geht ihre braune Farbe in eine gelbe über, während sich ein gelber Farbstoff absetzt, der aus dem in der Abkochung vorhandenen Rhamnegin entstandenes Rhamnin ist. Da die Abkochung während des Stehens an der Luft sehr sauer wird, so nimmt Lefort eine dabei entstehende organische Säure an, welche, wie vorhin die Mineralsäuren, die Verwandlung bewirkt.

4. Wird reines Rhamnegin in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure oder Salpetersäure erhitzt, so erfolgt die Verwandlung in Rhamnin ganz vollendet, und daraus ergibt sich der verwandelnde Einfluss der Säuren dabei ganz augenscheinlich.

5. Versetzt man die Abkochungen der angeführten Früchte in der Siedhitze mit einer geringen Menge von Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, so trüben sie sich sofort und setzen aus dem darin vorhandenen Rhamnegin erzeugtes Rhamnin ab. Die Erklärung folgt aus dem Vorhergehenden von selbst.

Aus diesen Reactionen folgt ferner auch, wie die betreffenden Früchte behandelt werden müssen, wenn man sie zu technischen Zwecken, namentlich zum Färben vortheilhaft anwenden will, und übergehe ich hier, was Lefort noch Specielles darüber angibt.

Wünschenswerth erscheint es nunmehro, in gleicher Weise auch die officinellen Früchte von

Rhamnus cathartica auf ihren Gehalt an Rhamnegin und Rhamnin genau zu prüfen, um damit auch die wohlbekannten Verschiedenheiten der *unreifen* grünen und der allein nur medicinisch gebräuchlichen *reifen* schwarzen „Baccae Rhamni catharticae“ endlich

einmal genügend aufzuklären, worüber in den vorhergehenden Jahresberichten, namentlich für 1850 S. 45 öfter in sehr unsicherer und ungenügender Weise die Rede gewesen ist, und um damit die richtige Behandlungsweise dieser Früchte zu Arzneiformen gehörig einzurichten.

Aquifoliaceae. Aquifoliaceen.

Ilex paraguayensis. Von der ansehnlichen Quantität von 5000 Pfund *Paraguay-Thee,* welche der Präsident der Republik Paraguay an den König von Preussen für die Truppen im letzten Schleswig-Holsteinischen Kriege eingesandt hatte, war eine Portion an Sonnenschein zur chemischen Untersuchung übergeben, welche dann unter der Leitung desselben von seinem Assistenten Strauch (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 167) eben so umfassend als sorgfältig ausgeführt worden ist. Ob nun dieser Paraguay-Thee (Maté) blos die Blätter der an die Spitze gestellten Ilex-Art, oder auch die Blätter von anderen exotischen Ilex-Arten (Jahresb. für 1862 S. 78) mit betraf, muss dahin gestellt bleiben. Diese neue Analyse hat nun folgende Bestandtheile und deren Procente ergeben:

Thein	0,450	Caffeegerbsäure . . .	20,880
Gummi	2,830	Harz, Chlorophyll, Wachs	5,902
Stärke	1,200	Proteinstoffe	9,361
Salze .	3,896	Cellulose	22,148
Sand .	1,342	Apothema	8,640
Wasser	8,100	Extractivstoffe	15,251

Ausserdem von einem *ätherischen Oele* nur Spuren. Wurde der Paraguay-Thee der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure und Natronlauge, mit jedem dieser Lösungsmittel bis zur Erschöpfung extrahirt, so enthielt an aufgelösten Bestandtheilen in Procenten von dem Thee der Auszug mit

Wasser	= 37,880	Salzsäure	= 13,200
Alkohol	= 5,248	Natrolauge	= 9,988
Aether	= 0,654	Ungelöster Rückstand	= 23,490

Die von dem Wasser ausgezogenen 37,880 Procent bestanden wiederum aus

Thein	0,45	Caffeegerbsäure	20,88	Legumin	2,626
Gummi	2,83	Apothema . .	8,64	Salzen	2,008,

und das Wasser hatte also die wichtigsten Bestandtheile, Thein und Caffeegerbsäure, vollständig und die Proteinstoffe nur zu nicht völlig 1/3 ausgezogen. Der gefundene Gehalt an Thein (Caffein) stimmt sehr gut mit dem Resultat von Stahlschmidt (Jahresb. für 1861 S. 68), welcher 0,44 Proc. darin fand, aber nicht mit dem von Stenhouse (Jahresb. für 1843 S. 122 und 1854 S. 39. — Annal. der Chem. und Pharmac. LXXXIX, 246), welcher früher nur 0,13 und später sogar 1,23 Proc. darin gefunden zu haben angibt.

Der Paraguay-Thee gab 5,238 Procent *Asche* von grünlich brauner Farbe und enthielt dieselbe nach Procenten

Kali .	19,963	Talkerde	11,025	Schwefelsäure	7,060
Natron	5,632	Eisenoxyd	0,786	Phosphorsäure	3,209
Kalk .	17,491	Manganoxyd	3,369	Kieselsäure .	5,841,

ausserdem 25,62 Sand und nur Spuren von Chlor. Die grünliche Färbung rührte von dem grossen Gehalt an Manganoxyd $=Mn^3O^4$ her, woraus grün färbende mangansaure Salze entstanden waren.

Das *Thein* wurde nach dem von Stahlschmidt angegebenen Verfahren mit einigen Abänderungen daraus dargestellt. Der Thee wurde nämlich *zuerst* 2 Mal nach einander mit Wasser im Dampfbade digerirend ausgezogen, und *dann* noch 2 Mal nach einander mit 80procentigem Alkohol extrahirt, worauf der Rückstand kein Thein mehr enthielt. Die beiden Auszüge mit *Wasser* wurden vermischt, mit Bleizuckerlösung völlig ausgefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat noch mit Bleiglätte digerirt, wieder filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, zur Syrupdicke verdunstet und daraus durch wiederholtes Schütteln mit Chloroform das Thein ausgezogen, welches beim Abdestilliren des Chloroforms in schmutzig gelben Warzen zurückblieb, welche durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure leicht schneeweisse Krystalle von Thein erzielen liessen. Die beiden Auszüge mit *Alkohol* wurden in gleicher Weise behandelt, wobei sie, wiewohl etwas schwieriger, ein farbloses Thein lieferten.

Das aus dem *Wasserauszuge* erhaltene Thein bildete glasige, seideglänzende, zwischen den Zähnen knirschende, vierseitige Prismen mit starker Längenstreifung, und es zeigte sich bei einer genauen Analyse nach der Formel $C^{16}H^{22}N^4O^4+2\dot{H}$ zusammengesetzt. Dagegen bildete das aus dem *Alkoholauszuge* erhaltene Thein wollighaarförmige, seidenglänzende, durchsichtige, zwischen den Zähnen nicht knirschende Krystalle, welche übrigens dieselbe Zusammensetzung herausstellten. Jene Formel weicht nun sowohl von der bisher allgemein angenommenen $=C^{16}H^{20}N^4O^4+2\dot{H}$ um H^2 mehr, und von der von Gentele (Journ. für pract. Chem. LXXIX, 243) berechneten $=C^{16}H^{24}N^4O^4+2\dot{H}$ um H^2 weniger ab, und lässt es Strauch dahin gestellt seyn, welche Formel die richtige sey.

Strauch hat auch einige Verhältnisse des Theins geprüft: dasselbe schmilzt zwischen +224 und +228°, sublimirt aber schon bei +177° und bei feiner Zertheilung in noch niedrigerer Temperatur. Zum Lösen bedarf es von

Wasser 9,5 Theile bei +100° und 58 Theile bei +20°,4.
Alkohol 21 Theile bei +20°,4, wenn dessen spec. Gw. =0,825.
Aether 545 Theile bei +20°,4, wenn dessen spec. Gw. =0,725.
Chloroform 9 Theile bei +20°,4, wenn dessen spec. Gw. =1,48.

Für die chemische Nachweisung des Theins erklärt Strauch die dazu von Schwarzenbach (Jahresb. für 1860 S. 145) angegebene Reaction für die beste. Die dann von Strauch daran geknüpfte Ausmittelung des Caffeins im Blute etc. überweise ich der Toxicologie.

Die *Proteinstoffe* =9,361 Procent betrafen ein Gemisch von 2,626 Proc. *Legumin* und 6,735 Proc. *Albumin*.

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Rottlera tinctoria Roxb. Eine von einem Droguerіegeschäft in Basel bezogene *Kamala* hat Obermaier (Schweiz. Wochenschr. für Pharmac. 1867 S. 209) mit 70 Procent eines Gemisches von Sand, Thon, Eisenoxyd etc. verfälscht gefunden. Diese Kamala machte sich schon durch ihre bedeutende specifische Schwere verdächtig und beim Erhitzen im Platintiegel gab sie keine aufschwellende Kohle, aber nach völliger Einäscherung einen bedeutenden rothen Rückstand, welcher 70 Procent betrug und die erwähnten Körper enthielt. (Dieselbe Verfälschung zeigt sich sehr allgemein, aber, so viel ich und Andere (Jahresb. für 1863 S. 52) beobachtet haben, bisher noch nicht bis zu einem solchen Grade).

Ueber diese Euphorbiacee und die *Kamala* theilt ferner Flückiger (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 279) verschiedene Neuigkeiten mit, um die Beschreibung einer *neuen Sorte* von Kamala daran zu schliessen.

Zunächst macht er darauf aufmerksam, dass Müller bei der Bearbeitung der Euphorbiaceen für eine neue Auflage von Decandolle's Prodromus hist. nat. XV, 980, die Rottlera tinctoria in der von Loureiro aufgestellten Gattung „Mallotus" untergebracht,

Mallotus philippinensis genannt und damit auch die „Rottlera affinis β sumatrana *Hassk.*" vereinigt habe. Die Namen beider Rottlera-Arten sind daher nunmehro nur noch als Synonyme von der Mallotus philippinensis anzusehen, und dass die Kamala von der Rottlera affinis mit der von der Rottlera tinctoria identisch ist, hat bekanntlich Flückiger (Jahresb. für 1864 S. 99) schon vor etwa 3 Jahren nachgewiesen. Ob damit nun auch die „Rottlera philippinensis" von Adr. de Jussieu zu verstehen ist, bemerkt Flückiger nicht.

Dann hat Flückiger gefunden, dass die unsere gewöhnliche Kamala ausmachenden Drüsen auf den Früchten von der jetzt also „Mallotus philippinensis" zu nennenden Euphorbiacee auch in dem dünnen Filz auf der unteren Seite der Blätter und auf allen Theilen der männlichen Blüthenähre dieses Strauchs vorhanden seyen, aber so zerstreut und wenig zahlreich, dass sie mit blossen Augen kaum bemerkt werden könnten. Nachdem Flückiger dann noch in Erinnerung gebracht, wie die Kamala in den letzteren Jahren so sparsam und meist mit Sand und Eisenoxyd bis zur Hälfte ihres Gewichts in den Handel gekommen sey, knüpft er daran die Beschreibung einer ausserordentlich feinen Probe einer Kamala, welche er von Hanbury mitgetheilt erhalten hatte, und welche sich bei der genauen Untersuchung von der gewöhnlichen Kamala als ganz verschieden herausgestellt hat, wenigstens bis zu dem Grade, dass sie nicht von der Mallotus philippinensis gewonnen worden seyn kann, aber doch wahrscheinlich von einer anderen Mallotus-Art, was zu bestimmen noch einer weiteren Nachforschung anheim gestellt bleiben muss. In dem Prodromus werden noch Mallotus atrovirens, japonicus, albus, oreophilus und ricinoides auf-

geführt, und hält es auch Müller für möglich, dass ihr Ursprung eine dieser Mallotus-Arten betreffen könne.

Die *neue Kamala* besitzt im Allgemeinen dieselbe Structur, wie die gewöhnliche, und zeigt sich überhaupt nur durch folgende Verhältnisse davon verschieden.

Die Farbe derselben ist dunkelroth und etwas ins Violette übergehend. Die sie betreffenden Drüsen sind nicht, wie bei der gewöhnlichen Kamala, kugelig, sondern vielmehr cylindrisch und häufig fast konisch gestaltet, in Folge dessen sie unter einem Mikrokop elliptisch oder eiförmig und nicht kugelig erscheinen. Die Drüsen sind 170 bis 200 Mikromillimeter lang und 70 bis 100 Mikromillimeter dick, und die kleinsten sind etwa so gross, wie die Mehrzahl von der gewöhnlichen Kamala. Die Basis derselben ist so wenig abgeflacht, dass man dieses daran nur erkennt, wenn sie in einer Flüssigkeit schwimmen, und von dieser Basis gehen die kleinen Harzzellen, gleichwie bei der gewöhnlichen Kamala, strahlenförmig aus, während dagegen die Anordnung der anderen kleinen Zellen, welche ausserdem nicht keulenförmig, sondern cylindrisch sind, bei der neuen Kamala sehr wesentlich verschieden ist. Die Structur der Drüsen bei der neuen Kamala kann man sich nämlich als zu 4 oder 5 Schichten über einander gesondert vorstellen, deren jede eine Reihe von vielleicht 20 kleinen Harzzellen in einer parallel vertikalen Ordnung enthält. Während somit, wie Vogl (Jahresb. für 1866 S. 130) gezeigt hat, bei der gewöhnlichen Kamala die Harzzellen von ihrer Mutterzelle in perpendiculärer Theilung ausgehen, stellen sie hier umgekehrt eine horizontale Theilung vor. Diese Verschiedenheit kann am besten beobachtet werden, wenn man die Drüsen mit Alkohol oder Aether auszieht und dann unter einem Mikroskop zerdrückend beobachtet, oder wenn man sie mit schwachem Spiritus auswäscht und dann unter Wasser betrachtet. Die nun leeren Harzzellen sind dann im ersteren Falle zerrissen und man zählt deren 5 bis 10 Stück in jeder der 3, 4 oder 5 Schichtungen. Der Anheftungspunkt einer jeden Drüse zeigt im Centrum der Basis eine sehr kleine Stielzelle.

Zwischen diesen Zellen erkennt man unter einem Mikroskop noch kleine Fragmente von Theilen der Pflanze und, was sehr characteristisch ist, farblose und einfache Haare beigemengt, welche niemals, wie bei der gewöhnlichen Kamala, büschelförmig oder sternförmig gespalten sind.

Bei $+93^\circ,33$ bis $+100^\circ$ färbt sich die neue Kamala unter Verlust von 5,6 Procent Wasser schwarz, welche Färbung aber nicht durch den Einfluss von einer vorhandenen Säure bedingt wird, während die gewöhnliche Kamala bei 100° noch keine Veränderung in der Farbe erfährt. Die neue Kamala gibt endlich mit Alkohol 71,8 Procent trocknes Harz, und beim Verbrennen 12,9 Procent Asche. Der Auszug mit Alkohol liefert beim langsamen freiwilligen Verdunsten mikroskopische Krystalle, welche Flückiger als *Rottlerin* betrachtet, zu dessen Darstellung ihm diese neue Kamala sehr geeignet erscheint.

Hanbury bemerkt in einer hinzugefügten Notiz, dass diese neue Kamala einen eigenthümlichen Geruch besitze, ungefähr so, wie wenn man eine Tinctur von alter gewöhnlicher Kamala in Wasser giesse, und dass sie sich von dieser dadurch unterscheide, dass sie eine dunklere Farbe habe, dass ihre Drüsen grösser wären, und dass sie von erdigen Beimischungen frei sey.

Euphorbia Lathyris. Die früher wohl gebräuchlichen Samen, die *kleinen Springkörner* (Semen Cataputiae minoris), worin Soubeiran einmal angeblich dieselben Bestandtheile, wie in den Samen von Curcas purgans (Jahresb. für 1854 S. 58) gefunden zu haben angab, sind von Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 373) analysirt worden, und hat er darin nach Procenten gefunden:

Fettes Oel . .	48,22	Natron . . .	0,08
Aetherisches Oel	Spur	Kieselsäure . .	0,26
Saures Harz .	2,08	Phosphorsäure	1,33
Neutrales Harz	1,11	Thonerde . .	Spur
Stärke . . .	0,88	Talkerde . .	0,19
Zellstoff . . .	43,19	Schwefelsäure .	Spur
Kalk	0,37	Salpetersäure .	Spur
Kali	0,79	Chlor . . .	0,12

und ausserdem 1,38 Procent Feuchtigkeit.

Das *fette Oel* enthielt 1,73 Procent Harz und stellte bei der Elementar-Analyse einen Gehalt an 71,87 Procent Kohlenstoff, 15,93 Procent Wasserstoff und 12,20 Procent Sauerstoff heraus. — Der Geschmack des Oels war durchaus nicht angenehm, und der Geruch erinnerte an Myrrhenöl. Werner glaubt, dass das Harz darin wohl drastisch wirke, und das Oel sich daher zwar nicht zu Speisen eigne, dafür aber in der Technik eine bedeutende Rolle zu spielen verspreche, so dass es wünschenswerth erscheine, recht viele Versuche darüber anzustellen.

Xanthoxyleae. Xanthoxyleen.

Toddalia aculeata. In einem von Saint-Pierre (Reunion) aus an Guibourt gerichteten Schreiben vom 8. Februar 1867 drückt Frappier (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. V, 403) seine Verwunderung darüber aus, dass die von dieser Xanthoxylee (Jahresb. für 1859 S. 67) abstammende

Lopezwurzel in Paris so theuer seyn könne, da der sie liefernde kletternde Strauch doch dort so allgemein vorkomme, und will er daher dort die Einsammlung und Ausfuhr in grösserer Masse veranlassen, insbesondere durch seinen Bruder, der dort Apotheker ist. Der Strauch wird dort *Bois de ronce* genannt. Die Einsammlung der ausserordentlich langen Wurzeln hat einige Schwierigkeit, da sie in die Risse der dortigen Basaltfelsen tief hineingewachsen sind. — Ausserdem theilt Frappier das dortige Vorkommen vieler anderer Pflanzen mit, darunter auch

Danais fragrans, von welchem Baum man bekanntlich eine falsche Chinarinde ableitet.

Aurantieae. Aurantieen.

Aegle Marmelos. Kaum ist die im Jahresberichte für 1865 S. 69 angeführte *Modjabeere* bekannt geworden und als ein beachtenswerthes Adstringens in häufige Anwendung gekommen, so tauchen auch schon betrügerische Substitutionen dafür auf, namentlich mit dem zerstückelten Fruchtgehäuse von der Garcinia Mangostana, welches Bentley (Pharmac. Journ. and Transact. VIII, 656) dafür im Handel beobachtet und zur Unterscheidung in folgender Weise beschrieben hat:

Es besteht aus unregelmässigen, gleichförmig röthlichbraunen, convexen, 3, 4 und mehrere Linien dicken Bruchstücken des Pericarpiums, welche aussen mit einem glatten, dunkelröthlichbraunen und leicht ablösbaren Epicarpium überdeckt, und auf der Innenseite blassröthlichbraun oder röthlich gelb, glatt, mit Vertikallinien versehen und von Pulpe und Samen völlig frei sind. Die Stücke haben ferner eine derbe Textur, sind schwer zu zerbrechen, auf dem Bruch dicht, geruchlos und schmecken nur schwach adstringirend. Einige Stücke zeigen auf der Aussenseite auch fest anhaftende, strahlige Stigmen, welche keilförmig hervorragen und dunkel gefärbt sind.

Diese Kennzeichen reichen hin, um diese Bruchstücke des Fruchtgehäuses der Garcinia Mangostana sicher von den in dem erwähnten Jahresberichte beschriebenen Bruchstücke der Modjabeere zu unterscheiden.

Cassuvieae. Cassuvieen.

Pistacia vera. Bekanntlich sind die Samenkerne dieser Pistacie, abgesehen von ihrer äusseren röthlichen dünnen Schale, im Innern prächtig grün, aber sonst in der Substanz und Geschmack den Mandeln so ähnlich, dass man sie Amygdalae virides genannt hat und bei Morsellen und anderen Leckereien zur Verzierung etc. benutzt. Kaum hätte man erwarten sollen, dass auch diese Samenkerne (Pistacien) künstlich hergestellt werden würden, aber Baudrimont (Journ. de Ch. med. 5 Ser. III, 92) hat sie doch falsch angetroffen, und zwar bei einem ausgezeichneten Restaurateur in einer der grossen Vorstädte von Paris, bei dem sich wegen seiner berühmten delicaten Backwerke etc. stets viele Gäste einzufinden pflegen, die er dadurch anzuziehen versteht. Unter jenen Leckereien prädominirt eine Art Savarin, dessen Oberfläche mit grünen Schnitten der Pistacien etc. garnirt ist. Diese Schnitte hat nun Baudrimont untersucht und er hat gefunden, dass sie ähnlich geschnitzte Stücke der weissen Samenkerne von Nüssen oder Mandeln betreffen, welche in ihrer Oberfläche mit Saftgrün (dem Saft der unreifen Früchte von Rhamnus cathartica) und etwas Kalk gefärbt sind,

so dass sie sich beim Durchschneiden inwendig noch mehr oder weniger weiss zeigen.

Der Geschmack dieser falschen Pistacien ist namentlich durch das Saftgrün ein von den echten sehr verschiedener, so dass sie schon dadurch erkannt werden, aber auch noch dadurch, dass sie sich durch Säuren violett färben.

Amyrideae. Amyrideen.

Balsamadendron Ehrenbergianum. Die *Myrrhe* ist auf ihre Bestandtheile und deren chemische Bedeutung von Brückner (Buchn. N. Repert. XVI, 76) untersucht worden. Zunächst theilte sie derselbe durch indifferente Lösungsmittel in die Substanzen, woraus die Myrrhe gemengt ist, um sie dann der Reihe nach chemisch zu studiren. Zu diesem Endzweck erschöpfte er die fein gepulverte Myrrhe durch wiederholtes Behandeln mit höchst rectificirtem Alkohol ganz vollständig. Dabei blieb ein gelblich-weisser Rückstand, auf welchen von allen Lösungsmitteln nur Wasser bis zu dem Grade einwirkte, dass er sich nach einigem Digeriren schliesslich bis auf Sand und Rindenstückchen völlig auflöste. Diese Lösung in Wasser war etwas dicklich, so dass sie erst nach einiger Verdünnung mit Wasser filtrirt werden konnte, dann schmeckte sie fade süsslich und roch kaum nach Myrrhe; sie wurde mit Alkohol ausgefällt und der Niederschlag noch 2 Mal nach einander in Wasser aufgelöst und mit Alkohol wieder abgeschieden, worauf er fast weiss und völlig geruchlos war. Er umfasste die Gummiarten der Myrrhe. Von den dabei entstandenen Alkohol enthaltenden Flüssigkeiten wurde der Alkohol abdestillirt, das rückständige Liquidum auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung von einigen ungelösten Flocken durch Filtration befreit und wieder zur Trockne verdunstet.

Anderseits wurde die direct beim Extrahiren der Myrrhe mit höchst rectificirtem Alkohol erhaltene Tinctur durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Kochsalzlösung so lange destillirend behandelt, bis alles ätherische Oel daraus abdestillirt war, dann mit Wasser völlig ausgewaschen und nun mit Aether behandelt, bis dieser gar nichts mehr davon auflöste, wodurch ein in der Myrrhe vorkommendes Harz zurückblieb, während der Aether 2 andere Harze aufgelöst hatte, welche Brückner nach dem Verdunsten des Aethers wieder durch Schwefelkohlenstoff trennte, worin sich das eine davon auflöste und das andere zurückblieb. Auf diese Weise bekam Brückner aus der Myrrhe nach Procenten

In Wasser lösliche Substanzen	67,7500
In Aether unlösliches Harz	4,8106
In Aether auflösliches Harz	12,5682
In Schwefelkohlenstoff lösliches Harz .	14,0606
In Weingeist und Wasser löslichen Stoff	0,4318
Sand, Rindenstückchen etc.	9,3788

Die angeführten 67,75 Procent der in Wasser löslichen Substanzen

betreffen die *Gummiarten* in der Myrrhe. Der Gehalt daran scheint zu variiren, aber so gross ist er früher weder von Brandes noch von Braconnot und von Ruickholdt (Jahresb. für 1845 S. 60) gefunden worden. Die Gummiarten darin betreffen *Arabin*, 16,64 Theile, und *Pflanzenschleim*, 51,11 Theile von jenen 67,75 Procent. Die Trennung geschah auf die Weise, dass Brückner die Lösung beider in Wasser mit Bleizucker ausfällte, wobei das Arabin in der Lösung blieb und nach Ausfällung des überschüssigen Blei's durch Verdunsten der Flüssigkeit erhalten wurde, während der Pflanzenschleim mit Bleioxyd verbunden niederfiel und aus dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wurde. Die Analyse des Arabins gab Resultate, welche der Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ sehr gut entsprechen. Die Bleioxyd-Verbindung des Pflanzenschleims gab beim Trocknen in einer Temperatur von +130° noch 5 Atome Wasser ab, und bei der Analyse gab sie überhaupt Resultate, dass sie nach der Formel $\dot{P}b + C^{30}H^{50}O^{25} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt angesehen werden muss, und wagt daher Brückner nicht darüber zu entscheiden, ob man den Schleim, wie solches gewöhnlich geschieht, danach eben so zusammengesetzt betrachten soll, wie Arabin (möglich wäre es wohl, dass hier ein eigenthümlicher Myrrhenschleim vorliege, aber die hohe Trockungs-Temperatur von +130° könnte auch die Bildung und Ausscheidung von Wasser bedingt haben).

Die 3 in der Uebersicht angegebenen Harze wurden für die in der Elementar-Analyse noch weiter gereinigt und vorbereitet und gaben dann der aufgestellten Reihe nach in Procenten

Kohlenstoff	54,007360	75,61971	57,48511
Wasserstoff	6,063714	9,53793	6,61611
Sauerstoff	39,928926	14,84236	35,89878

Formeln hat Brückner nach diesen Resultaten nicht dafür berechnet. Ruickholdt (am angef. Ort S. 61) hat bekanntlich das Harz der Myrrhe nicht weiter in einzelne Harze getheilt, sondern die Mischung derselben analysirt und nach der Formel $C^{24}H^{32}O^{5}$ zusammengesetzt gefunden, welche daher keinen Werth mehr hat.

Die in Weingeist und Wasser lösliche Substanz hat Brückner nicht weiter characterisirt, und da sie nicht einmal 1/2 Proc. beträgt, so scheint sie für die Myrrhe auch keine grosse Bedeutung zu haben.

Von dem *Myrrhol* oder Myrrhenöl stand Brückner keine zu einer erneuerten Untersuchung hinreichende Menge zu Gebote (vgl. darüber Jahresb. für 1845 S. 61 und 62, und für 1847 S. 118). Brückner's Verdienste bestehen also in der Nachweisung, dass die Myrrhe 2 Gummiarten und 3 Harze enthält.

Caesalpineae. Caesalpineen.

Copaifera. Der *Maracaibo-Copaivabalsam* ist unter Strecker's Leitung von Strauss (über einige Bestandtheile des Copaivabalsams etc. Inaugural-Dissertation. Tübingen 1865) chemisch untersucht worden.

Dieser gegenwärtig aus Columbien kommende Balsam war syrupförmig, weingelb, von 0,990 specif. Gewicht bei +15°, löste sich in Alkohol, Aether und Benzol nach allen Verhältnissen und bildete mit Ammoniakliquor eine klare Mischung, die sich mit Wasser milchig trübte. Mit Magnesia brachte er eine plastische Masse hervor und beim Erhitzen entwickelte er keinen Geruch nach Terpenthin. Durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wurde er braunroth gefärbt.

Um die sehr zeitraubende Abdestillation des ätherischen Oels zu umgehen, erhitzte Strauss den Balsam mit verdünnter Natronlauge bis zum Kochen, wodurch sich eine klare Lösung der Harze erzeugte, über welcher das abgeschiedene Oel schwamm. Nach der Scheidung wurde dieses Oel mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Das Oel war dann wasserhell, roch angenehm aromatisch, schmeckte bitter und brennend, besass 0,921 spec. Gewicht bei +10°, und siedete zwischen +250° und 260°. Es löste sich in Aether, Chloroform, Benzol und in ungefähr 3 Theilen absolutem Alkohol. Verdünnte Salpetersäure färbte das Oel gelb, Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. dagegen intensiv roth und nach einigen Minuten trat eine heftige Reaction ein mit Entwickelung von vielen rothen Dämpfen und mit Bildung einer Harzmasse, die sich in Kalilauge mit rother Farbe löste und durch Salzsäure daraus wieder gefällt wurde.

Dieses Oel wurde bei der Elementar-Analyse nach der Formel $C^{20}H^{32}$ zusammengesetzt gefunden, welche er aber in Folge des hohen Siedepunkts und des zu 9,5 gefundenen specif. Gewichts des Oeldampfes zu $C^{40}H^{64}$ verdoppelt, weil die Dampfdichte des Terpenthinöls und der analogen Terebene nur 4,7, also etwa halb so gross ist.

Aus der klaren Lösung der Harze in Natronlauge schied Chlorammonium einen reichlichen Niederschlag ab, welcher aus den in Salzlösungen unlöslichen Harzseifen und etwas von dem ätherischen Oele bestand. Die davon durch ein befeuchtetes Filtrum abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen flockigen Niederschlag, der abfiltrirt, völlig ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Als derselbe nun in heissem Weingeist aufgelöst und die Lösung krystallisiren gelassen wurde, schied er sich in krystallinischen Blättern ab, die nach wiederholten Umkrystallisirungen völlig rein waren. Der so erhaltene Körper stellte sich dann als ein neues elektronegatives Harz heraus, welches Strauss

Metacopaivasäure nennt. Die Menge derselben beträgt von dem Balsam nur sehr wenig. Sie krystallisirt in weissen Blättern, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Kalilauge und Ammoniakliquor. Sie löst sich auch in Steinöl auf. Die neutrale Lösung in Ammoniakliquor gibt mit den Salzen von Silber, Baryt, Kalk und Blei weisse Niederschläge und mit Kupfersalzen eine bläulich grüne Fällung. Sie schmilzt bei +205 bis 206°, reagirt in Alkohol gelöst sauer, und treibt Kohlensäure aus.

Bei der Elementar-Analyse wurde sie nach der Formel $C^{44}H^{68}O^{8}$ zusammengesetzt gefunden, welche Formel in $\dot{H}^{2}+C^{44}H^{64}O^{6}$ umgesetzt werden muss, weil die erwähnten Niederschläge mit den Salzen von Silber und Kupfer nach der Formel $\dot{A}g^{2}+C^{44}H^{64}O^{6}+2\dot{H}$ und $\dot{C}u^{2}+C^{44}H^{64}O^{6}+2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurden. Der angeführte Niederschlag mit einem Bleisalz war ein basisches Salz. Durch Behandeln einer Lösung von kohlensaurem Natron mit der Metacopaivasäure erzeugte sich ein sehr hygroscopisches Salz in Krystallen.

Strauss vergleicht diese Metacopaivasäure mit der *Gurjunsäure* von Werner (Jahresb. für 1863 S. 50) und findet sie damit sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Eigenschaften so übereinstimmend, dass nur der Schmelzpunkt der letzteren =220° davon abweicht, und wagt daher Strauss noch nicht, die Identität derselben auszusprechen.

Die Metacopaivasäure scheint Strauss in einem einfachen Verhältnisse zu dem Oel des Balsams zu stehen und zwar so, dass man sie als eine mit dem Oel gepaarte Oxalsäure betrachten könne; denn zieht man die Formel des Oels $C^{40}H^{64}$ von der der Metacopaivasäure ab, so bleibt $C^{4}H^{4}O^{8}$ d. i. 2 Atome Oxalsäure (1= $\dot{H}\ddot{C}$) übrig, analog mithin wie man die Bernsteinsäure als eine mit Aethylen gepaarte Oelsäure betrachtet, denn $C^{8}H^{12}O^{8} - C^{4}H^{8} = C^{4}H^{4}O^{8}$.

In der mit Chlorammonium aus der Natronlauge ausgefällten Natronverbindung fanden sich noch 2 verschiedene Harzkörper, von denen der eine die von Rose untersuchte

Copaivasäure zu seyn scheint, der aber nicht krystallisiren wollte, und der andere eine schmierige Harzmasse war, die jedoch beide nicht genauer studirt wurden.

Nach diesen Resultaten hält Strauss es für entschieden, dass der Maracaibo-Copaivabalsam dasselbe ätherische Oel enthält, wie der gewöhnliche Copaivabalsam, dass er ferner die diesem letzteren fehlende Metacopaivasäure enthalte, dass aber darin nicht die krystallisirbare Copaivasäure vorkomme, welche den gewöhnlichen Copaivabalsam characterisire.

Für unsere Kenntniss von dem Copaivabalsam hat ferner Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 158) sehr werthvolle Beiträge geliefert. Zunächst hat er ihn mit den bei seinen Versuchen der Fichtenharze und insbesondere der Abietinsäure (S. 35 dieses Berichts) gemachten Erfahrungen einem chemischen Verhör unterworfen in der Vermuthung, dass die Harze darin mit denen der Terpenthine von Abietineen einige Analogie darbieten könnten, zumal die Copaivasäure dieselbe procentische Zusammensetzung besitze wie die Abietinsäure und daher mit derselben vielleicht identisch sey, und dass die Beobachtung von Roussin (Jahresb. für 1865 S. 71), zufolge welcher der Copaivabalsam mit der Magnesia nur bei Gegenwart einer gewissen Menge von Wasser eine plastische Masse bildet, dieselbe Bedeutung für

die Copaivasäure zu haben scheine, wie die Verwandlung des amerikanischen Colophons mit Wasser in die krystallisirbare Abietinsäure.

Für diese vergleichende Prüfung verdoppelt (wie Kraut in Gmelin's Lehrbuch der Chemie) und verändert Flückiger die von den betreffenden Schöpfern aufgestellten Formeln der hier in Betracht kommenden Harzkörper, nämlich die der

Abietinsäure $= C^{44}H^{64}O^{5}$ zu $C^{88}H^{128}O^{10}$
Copaivasäure $= C^{40}H^{60}O^{4}$ zu $C^{80}H^{120}O^{8}$
Metacopaivasäure $= C^{44}H^{68}O^{8}$ zu $C^{88}H^{136}O^{16}$
Oxycopaivasäure $= C^{40}H^{56}O^{6}$ zu $C^{88}H^{128}O^{14}$

Die *Metacopaivasäure* ist im Vorhergehenden nach Strauss characterisirt worden und die *Oxycopaivasäure* betrifft einen von Fehling (Jahresb. für 1841 S. 183) in einem alten Para-Copaivabalsam krystallisirt abgesetzt gefundenen und chemisch untersuchten Harzkörper (der möglicherweise wohl derselbe seyn könnte, welcher sich nach Procter (Jahresb. für 1851 S. 65) in dem Copaivabalsam ausserhalb des lebenden Baums beim Aufbewahren und Dickerwerden desselben aus dem ätherischen Oel mit dem Sauerstoff der Luft erzeugt, während die Menge der natürlich im lebenden Baum erzeugten Copaivasäure darin sich nicht verändert, worin wieder ein Beleg für die S. 38 angeführte Annahme zu liegen scheint, dass sich die natürlichen Harze in lebenden Bäumen nicht immer aus den sie begleitenden ätherischen Oelen erzeugen). Die Formel von Maly für die *Abietinsäure* verlangt 78,57 Proc. C und 9,52 Proc. H, während Hess und Rose in der Copaivasäure 78,01 bis 79,3 Proc. C und 10,01 bis 10,04 Proc. H fanden.

Man erblickt nun zwar in der obigen Uebersicht eine grosse Annäherung in der Zusammensetzung der darin aufgeführten Harzkörper und in Folge dessen auch wohl einen möglichen genetischen Zusammenhang derselben, aber die Resultate der Analysen rechtfertigen doch wohl noch nicht weder die Annahme, dass die Copaivasäure in der Zusammensetzung mit der Abietinsäure gleich sey, noch dass die Oxycopaivasäure nach der von Flückiger aufgestellten Formel zusammengesetzt wäre und hat sich auch im weiteren Verfolge dieser Ideen die Copaivasäure in ihren Eigenschaften als ganz verschieden von der Abietinsäure herausgestellt.

Die aus verschiedenen Sorten von Copaivabalsam bereiteten klaren und amorphen Harzmassen zeigten nämlich selbst nach einer monatelangen Behandlung mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge von 30 bis 70procentigem Alkohol nicht die geringste Spur von einer Krystallisation und einer durch Bindung von Wasser bemerkbaren Zunahme im Gewicht, wie beides gleichzeitig bei dem amerikanischen Colophon so characteristisch und rasch erfolgt. Die vorhin angeführte Beobachtung von Roussin kann daher nicht aus einer Assimilirung des Wassers von den Harzen im Copaivabalsam erklärt werden, und findet sie Flückiger daher auch nur mit dem alten Axiom von Glauber „Corpora non agunt nisi fluida“ verständlich.

Als Flückiger dann durch eine Lösung des Copaivaharzes in Alkohol trocknes Salzsäuregas strömen liess, bekam er ebenfalls keine Copaivasäure abgeschieden, und erst nach mehrseitigen Versuchen fand Flückiger in der folgenden Behandlung des Copaivabalsams ein einfaches Verfahren, die krystallisirte Copaivasäure daraus zu gewinnen:

Man schüttelt den Copaivabalsam mit $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ seines Volums einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser anhaltend tüchtig durch einander und stellt das trübe Gemisch dann ruhig. Die verschiedenen Balsamproben bedürfen von der Ammoniaksalz-Lösung eine ungleiche Menge, und muss man daher die nöthige Quantität derselben erst bei kleinen Mengen erproben, ehe man grössere Mengen Balsam damit behandelt. Ist die Quantität richtig getroffen, so scheidet sich nach einigem Stehen in gelinder Wärme unter dem trübe bleibenden Balsam eine klare Lösung von copaivasaurem Ammoniak ab, die man sammelt und mit Essigsäure versetzt, wodurch sich die Copaivasäure zwar etwas weich, aber nicht zusammenbackend ausscheidet. Sie wird dann abfiltrirt, gewaschen und an der Luft getrocknet, wobei sie im günstigen Falle mikroskopische kugelige Krystalldrusen liefert, welche nur sehr schwer mit 75procentigem Alkohol umzukrystallisiren sind und doch nur mikroskopische Krystalle liefern. Auf diese Weise bekam Flückiger aus dem Balsam nur 1 Proc. von der Copaivasäure. — Den

Maracaibo-Copaivabalsam hat Flückiger noch etwas genauer, wie Strauss im Vorhergehenden, characterisirt:

Derselbe wird wirklich aus Maracaibo exportirt, ist ausserordentlich dickflüssig, aber darum doch nicht erheblich dunkler wie andere Sorten, und hat 0,993 specif. Gewicht bei 16°, was also höher ist wie das von anderen Sorten. Auf einem Wasserbade völlig ausgetrocknet liess er 65,97 Procent eines spröden Harzes zurück, das davon verdampfte Oel betrug mithin 34,03 Proc. Mit einer gleichen Gewichtsmenge Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gewicht gibt er eine trübe Mischung, welche bei +40° klar, aber beim Erkalten wieder trübe wird. Dagegen gaben 3 Theile Balsam und 1 Theil Ammoniakliquor eine auch in der Kälte klare Mischung. Aus dem

Para- oder *Maranham-Copaivabalsam* bekam Flückiger dagegen 49 Proc. Oel und 51 Proc. Harz, und mischte sich derselbe nicht mit Ammoniakliquor, selbst nicht beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf +100°, wiewohl er die krystallisirbare Copaivasäure in nicht geringerer Menge lieferte, woraus Flückiger den Schluss zieht, dass diese Mischbarkeit der verschiedenen Balsamsorten mit ihrem Gehalt an krystallisirbarer Säure in gar keinem Zusammenhange stehe, sondern dass sie viel mehr durch den Gehalt an ätherischem Oel, durch die Temperatur, durch die Concentration des Alkalis und durch die Anwesenheit amorpher Harzsäuren, mithin durch sehr verschiedene und daher verwickelte Umstände bedingt werde.

Wie schon Buignet gezeigt hat, so besitzen die verschiedenen Copaivabalsame ein sehr verschiedenes Rotationsvermögen, und fand auch Flückiger bei dem Maracaibo-Balsam ein Drehungsvermögen nach Rechts, dagegen bei dem Para-Balsam ein Drehungsvermögen nach Links, und durch Vermischung beider Balsame konnte ein Gemisch erzielt werden, welches weder nach Rechts noch nach Links drehte und daher optisch ganz unwirksam war, und hat daher Buignet völlig Recht in der Behauptung, dass sich die optische Prüfung beim Copaivabalsam gar nicht verwerthen lasse, indem durch Vermischung ja jedes Drehvermögen erzielt werden könne. Uebrigens zeigten alle anderen Flückiger zu Gebote stehenden Balsamproben ein Drehungsvermögen nach Links, wiewohl in sehr ungleichem Grade, und nur der Maracaibo-Balsam drehte nach Rechts. Das Harz dieses Maracaibo-Balsams zeigte beinahe die volle Rotation des Balsams nach Rechts, das davon abdestillirte Oel dagegen nur Bruchtheile eines Grades. Inzwischen gibt es offenbar verschiedene Modificationen von diesem Oel (gleichwie von Terpenthinöl), und hat z. B. Buignet ein Oel erhalten, welches stark nach Links rotirte. Aus dem Maracaibo-Balsam hat Flückiger ferner Strauss' Metacopaivasäure darzustellen gesucht und auch erhalten; dieselbe besass eine Rotation von 7°,6 nach Rechts.

Endlich so hat Flückiger auch die Misch- und Lösbarkeit der Copaivabalsame in Alkohol geprüft. Mit wasserfreiem Alkohol mischen sich alle Sorten nach jedem Verhältnisse, und von einer zur Unterscheidung brauchbaren Verschiedenheit in der Löslichkeit könnte daher erst die Rede seyn, wenn man Alkohol von 0,84 sp. Gewicht anwendet und dabei auch ungleiche Temperaturen berücksichtigt. Von diesem Alkohol bedarf 1 Theil des Maracaibo-Balsams 15 Theile bei +15° zur klaren Lösung, während andere Sorten weniger von demselben Alkohol dazu erfordern. Derselbe Maracaibo-Balsam mischt sich aber bei +40° auch schon mit seiner gleichen Gewichtsmenge Alkohol von jener Stärke völlig klar, was bei dem Para-Balsam selbst bei +70° noch gar eintritt.

Das klare Gemisch gleicher Theile Maracaibo-Balsam und Alkohol bei +40° theilt sich beim Erkalten in 2 Schichten, und davon enthielt die untere 47,5 und die obere nur 25,3 Proc. Harz von ihrem Gewicht, so dass man die untere Schicht als eine Lösung von Alkohol in Harz ansehen kann, während die obere vorzugsweise ätherisches Oel in Alkohol aufgelöst enthält. Mit der Vermehrung des Alkohols verändert sich ferner die Vertheilung desselben auf die Bestandtheile des Balsams. Wurden z. B. 4 Theile Alkohol mit 1 Theil Balsam bis zur Sättigung geschüttelt, so hatte er daraus nur 11,7 Proc. seines Gewichts Harz aufgenommen. Je mehr also die Menge des Alkohols vergrössert wird, desto grösser wird der Gehalt an Harz in der unteren Schicht, jedoch nur bis zu gewissen für die verschiedenen Balsame ungleichen Grenzen, und es gibt kein Verhältniss, wodurch man auch nur annähernd eine Trennung des Harzes von Oel mit Alkohol ausführen könnte.

Dagegen können diese Verhältnisse sehr gut zur Auffindung von *Ricinusöl* im Copaivabalsam verwerthet werden, indem es durch ihre richtige Anwendung gelingt, das Ricinusöl aus dem Balsam herauszuschaffen, worauf es dann leicht ist, das so characteristische Oel zu constatiren, was keine andere bisher dazu vorgeschlagene Prüfungsmethode leistet. Zu dieser Isolirung des Ricinusöls wird 1 Theil des verdächtigen Balsams mit der 4fachen Menge Alkohol von 0,84 spec. Gewicht auf +40° bis 60° hinreichend erwärmt, dann erkalten, sich scheiden und klären gelassen. Die obere Schicht enthält nun alles Ricinusöl neben Copaivabalsamöl und nur wenig Harz. Wird sie abgenommen, der Weingeist und das Copaivabalsamöl davon auf einem Wasserbade abdunsten gelassen, so hat man etwa vorhanden gewesenes Ricinusöl mit wenig von dem Copaivaharz vor sich, und das Ricinusöl gibt sich dann schon durch seinen eigenthümlichen Geruch kund. Will man aber das so erhaltene Ricinusöl noch weiter und sicherer constatiren, so kocht man *einen* Theil des Verdunstungsrückstandes mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, es entwickelt sich dann der so abscheuliche Geruch nach Acrolein, und erhitzt man den *anderen* Theil mit festem Kalihydrat oder mit Natronkalk, so entwickelt sich der liebliche Geruch nach Oenanthol, in beiden Fällen entstehen also durch den Geruch erkennbare Producte, die sich unter den angegebenen Umständen nur mit Ricinusöl hervorrufen lassen, aber mit keinem der Bestandtheile des Copaivabalsams. Auf diese Weise kann selbst noch 1 Proc. Ricinusöl sicher erkannt werden, was die Bestimmung des Brechungsexponenten nach Buignet, welche ein kostbares Instrument voraussetzt, gewiss nicht leistet, zumal auch andere fette Oele zur Verfälschung angewandt worden seyn können.

Bei dieser Prüfungsweise können zugleich auch Terpenthinöl, Sassafrasöl (Jahresb. für 1864 S. 231) und andere zur Verfälschung angewandte flüchtige Oele erkannt werden, indem sie sich wegen ihres viel niedrigeren Siedepunkts bei der Verdunstung der Alkoholflüssigkeit immer vor dem Copaivabalsamöl verflüchtigen und sich durch den Geruch zu erkennen geben, und sollte man den Balsam mit gewöhnlichem Terpenthin verfälscht haben, so würde aus dem Verdampfungsrückstand krystallinische Abietinsäure auftreten, wenn man ihn eben so, wie den amerikanischen Colophon (S. 36) behandelt.

Dagegen kann eine Verfälschung des Copaivabalsams mit Gurjunbalsam durch die angeführte Behandlungsweise mit Alkohol von 0,84 nicht erkannt werden, und hat daher Flückiger den bereits bekannten Nachweisungsmethoden noch eine andere Methode angereiht, welche als Verbesserung und Erweiterung der von De Vry (Jahresbericht für 1857 S. 63) angegebenen Prüfung, die nach Flückiger nur für reinen Gurjunbalsam, aber nicht für ein Gemisch von Copaivabalsam mit demselben anwendbar ist, angesehen werden kann, um wenigstens 10 Proc. Gurjunbalsam in dem Copaivabalsam entdecken zu können. Man löst nämlich den zu prüfenden Copaivabalsam in Benzin und versetzt die, wenn nöthig, fil-

trirte Lösung mit Amylalkohol oder auch Aethylalkohol: ist der Balsam rein, so bleibt die Lösung klar, ist aber Gurjunbalsam vorhanden, so erfolgt eine Trübung von sich ausscheidendem Harz. Will man die Prüfung noch verstärken, so befreit man den zu prüfenden Balsam durch Erhitzen von flüchtigem Oel; der Harz-Rückstand von echtem Balsam schmilzt bei +100° und ist unter +60° bis 80° fest, dagegen der von Gurjunbalsam wird bei +100° eigentlich nicht flüssig und unter +60 bis 80° auch nicht fest; das Harz von echtem Balsam löst sich leicht und ganz in Aethylalkohol, das von Gurjunbalsam nur theilweise, selbst beim Kochen.

Papilionaceae. Papilionaceen.

Physostigma venenosum. Ueber die *Ordealbohnen* (Calabarbohnen) und deren Bestandtheile hat das verflossene Jahr wiederum zwei wichtige Arbeiten gebracht, nämlich von Hesse (Annal. der Chem. und Pharmac. CXLI, 82) und von Teich (Chemische Untersuchung der Calabarbohne mit besonderer Berücksichtigung des in demselben enthaltenden Alcaloids. Inaugural-Dissertation. Petersburg 1867).

Hesse hat das von ihm gemeinschaftlich mit Jobst (Jahresb. für 1864 S. 114) darin entdeckte

Physostigmin oder *Eserin* in Bezug auf Darstellung und chemische Beschaffenheit genauer studirt. Die Darstellung desselben geschieht am besten auf folgende Weise:

Man bereitet zunächst aus den zerkleinerten Bohnen ein Extract mit Alkohol, vermischt dasselbe mit doppelt kohlensaurem Natron im Ueberschuss, schüttelt die Flüssigkeit in einem hohen engen Glasgefässe mit Aether gehörig durcheinander, und behandelt den wieder abgeschiedenen Aether mit einer verdünnten Säure, z. B. Schwefelsäure. Dadurch erhält man eine kaum gefärbte saure Lösung von Physostigmin, während fettes Oel etc. in dem Aether aufgelöst bleiben. Der Aether wird dann abgenommen, die saure Lösung durch ein genässtes Filtrum filtrirt, das Filtrat in einem engen Glasgefäss mit doppelt kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt und mit Aether gehörig durchgeschüttelt. Das Natronsalz hat dann das Physostigmin wieder frei gemacht und der Aether dasselbe aufgelöst, so dass er, wenn man ihn davon wieder abscheidet und verdunsten lässt, das Physostigmin rein zurücklässt, und sollte dasselbe nun mit verdünnter Essigsäure noch keine klare farblose Lösung geben, so muss man damit die letzte Operation noch einmal wiederholen.

Das Physostigmin bleibt beim Verdunsten des Aethers als ein farbloser Firniss zurück, der im Exsiccator zu einer spröden Masse austrocknet, die sich von den Glaswänden leicht in Lamellen ablöst. Dasselbe wird schon bei +40° so weich, dass es sich zu langen Fäden ausziehen lässt, welche nach dem Erkalten leicht abbrechen, und bei +45° ist es schon völlig flüssig, aber dann verträgt es noch auf kurze Zeit eine Temperatur von +100°, ohne

sich zu verändern; wird es jedoch längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so zeigen sich in der geschmolzenen Masse immer mehr röthliche Streifen, und dann bildet es mit Säuren rothe Lösungen. Sehr rasch tritt diese Veränderung ein, wenn man es feucht der Temperatur von + 100° aussetzt. Beim stärkeren Erhitzen verbrennt das Physostigmin vollständig.

Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aber weniger leicht in Wasser, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Wird es in Wasser suspendirt und Kohlensäure eingeleitet, so löst es sich rasch auf, die Lösung reagirt alkalisch, ist geschmacklos, setzt beim gelinden Erwärmen das Physostigmin in farblosen Oeltropfen ab, färbt sich aber beim längeren Erhitzen roth und lässt schliesslich eine amorphe kirschrothe Masse zurück, welche nur noch einen Theil des Physostigmins unverändert enthält. Diese Veränderung erfährt das Physostigmin auch, wenn man die Lösung desselben in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen lässt.

Die Salze des Physostigmins sind, wie dasselbe selbst, geschmacklos. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure lösen das Physostigmin zwar farblos auf, aber nach kurzer Zeit färben sich die Lösungen darin roth, und musste daher von einer Untersuchung der Salze desselben Abstand genommen werden. Schwefelwasserstoff entfärbt allerdings die roth gewordenen Lösungen, aber nur, wenn sie erst schwach roth geworden sind, und die rothe Färbung erscheint wieder, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff daraus wieder verschwunden ist. Die roth gewordenen Lösungen werden auch durch schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron und durch Thierkohle entfärbt.

Eine concentrirte und noch farblose Lösung des Physostigmins in Essigsäure wird durch doppelt kohlensaures Natron oder Kali milchig trübe und darauf scheidet sich dasselbe in farblosen Oeltropfen ab. Eben so verhalten sich gegen jene Lösung auch Ammoniak und kohlensaures Natron, welche jedoch sehr bald eine Veränderung des Physostigmins bewirken. Mit den Bicarbonaten erfolgt die rothe Färbung erst nach einigen Stunden, aber mit den beiden letzteren Reagentien tritt sie fast augenblicklich ein. Erhitzt man die mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung noch vor der Färbung beim Zutritt der Luft bis zum Sieden, so färbt sie sich sofort orangeroth. In allen diesen Fällen tritt eine Oxydation ein, die sich bald auf die ganze Menge des Physostigmins ausdehnt. Schüttelt man die roth gewordene Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser daraus ausser dem noch unveränderten Physostigmin auch mehr oder weniger von dem Oxydationsproducte auf und gibt dann, wenn die Zersetzung nur erst wenig vorgeschritten war, mit verdünnter Schwefelsäure eine blaue Flüssigkeit unter dem Aether, war aber die Veränderung weiter vorgeschritten, so färbt sich der Aether bräunlich gelb und dieser wiederum die Schwefelsäure roth. Chlorkalk färbt die Lösung des Physostigmins roth und bei einem grössern Zusatz wird dieselbe entfärbt. Starke Salpetersäure und

Schwefelsäure lösen das Physostigmin mit gelber Farbe, welche bei der letzteren Säure bald olivengrün wird. Wie schon in der vorigen Mittheilung angegeben wurde, scheidet Physostigmin aus neutralem Eisenchlorid Eisenoxyd ab, gibt mit Kaliumbijodid einen kermesfarbigen Niederschlag, und wird es aus seinen Salzlösungen noch durch Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Gerbsäure gefällt, aber unrichtig ist die damalige Angabe, dass es auch durch Platinchlorid gefällt werde, indem es dadurch, wie jetzt gefunden wurde, nur zersetzt wird. *Kalium-Quecksilberjodid* fällt die Salze des Physostigmins weiss, der Niederschlag zieht sich dann zu einer gelblichen Masse zusammen, die sich nicht in Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure, aber leicht in Alkohol und Aether löst und daraus in kleinen farblosen, concentrisch gruppirten Prismen anschiesst.

Das bei +100° getrocknete Physostigmin gab bei der Elementar-Analyse sehr gut mit der Formel $C^{30}H^{42}N^{3}O^{4}$ übereinstimmende Resultate. Der Niederschlag mit Kalium-Quecksilberjodid zeigte sich nach der Formel $C^{30}H^{42}N^{3}O^{4} + HJ + 2HgJ$ zusammengesetzt.

Hesse betrachtet das Physostigmin als ein Triamin, und citirt schliesslich die Arbeit von Vée (Jahresb. für 1865 S. 74), welcher dasselbe *Eserin* nenne und schön krystallisirt erhalten haben wolle, ohne alle Beurtheilung dieser grossen Differenz. Aber auch

Teich hat das Physostigmin nicht krystallisirt erhalten können und findet die Bereitungsweise desselben von Vée unpractisch, weil die Behandlung des sauren Auszuges mit zweifach kohlensaurem Kali zersetzend darauf einwirke. Er bereitet daher das Physostigmin nach der früher von Jobst und Hesse angegebenen Methode, aber mit einigen die Zersetzung desselben verhindernden Abänderungen in folgender Art:

Die fein gepulverten Ordealbohnen wurden 2 Mal nach einander mit der 3fachen Menge 95procentigem Alkohol durch 3tägiges Digeriren ausgezogen, die beiden abgelaufenen und nachgepressten Auszüge vermischt, filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet, wobei ein gelbbraunes halbflüssiges Liquidum zurückblieb. Dieses Liquidum wurde mit seiner gleichen Menge Wasser versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich aller Alkohol daraus verflüchtigt hatte, dann nach völligem Erkalten eine ausgeschiedene schwarze ölighарzige Masse abfiltrirt, das gelbliche Filtrat mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, wieder filtrirt und das gelbe klare Filtrat auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei eine amorphe gelbbraune Masse zurückblieb. Diese Masse wurde mit absolutem Alkohol behandelt, eine zurückgebliebene klebrige bräunliche Gummimasse abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure unter einer Glasglocke verdunsten gelassen, wobei nun gelbbraun gefärbtes essigsaures Physostigmin zurückblieb. Dasselbe wurde wieder in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Magnesia usta bis zur alkalischen Reaction versetzt und so oft wiederholt schüttelnd mit Aether ausgezogen, bis der Aether keine alkalische Reaction mehr bekam. Die gelben vermischten Aetherauszüge wur-

den dann mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, bis der oben aufschwimmende Aether farblos geworden und nicht mehr alkalisch reagirte, darauf dieser Aether gehörig abgenommen und die nun blaugefärbte Lösung von salzsaurem Physostigmin unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten gelassen, wobei eine dunkelblaue Salzmasse zurückblieb, worin unter einem Mikroskop auch Krystallnadeln erkannt werden konnten. Diese blaue Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst, mit farblosem Benzin übergossen, Magnesia usta dazu gesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, nun gut durchgeschüttelt und ruhig gestellt, wobei sich dann eine schwach gelbliche Lösung des Physostigmin's in Benzin oben auf klar ansammelte. Wurde dann diese Lösung sorgfältig abgenommen und verdunsten gelassen, so liess sie das Physostigmin in Gestalt von fast farblosen oder nur schwach gelblichen Tropfen zurück, welche unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zu einer amorphen gelblichen Masse eintrockneten, und wurde dieselbe noch einmal in Wasser mit Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Benzin und Magnesia geschüttelt und das dann in der Ruhe wieder oben auf geklärte Benzin abgenommen und auf Glasschälchen in dünnen Schichten im Exsiccator verdunsten gelassen, so blieb das reine Physostigmin in Gestalt von farblosen, sich vom Glase leicht ablösenden Lamellen zurück.

Was nun die Eigenschaften des so hergestellten Physostigmins anbetrifft, so stimmen Teich's Angaben mit denen von Hesse so völlig überein, dass beide offenbar nur ein und dieselbe Base in Händen gehabt haben, und dass Vée's Eserin bis auf Weiteres ganz in Frage gestellt erscheint, aber Teich hat die chemischen Verhältnisse des Physostigmins noch etwas weiter, wie Hesse, verfolgt, und glaube ich daher von seinen Angaben darüber nur noch die folgenden hier an die von Hesse anknüpfen zu sollen.

Bei den Veränderungen des Physostigmins durch kaustische und auch, wiewohl langsamer, durch kohlensaure Alkalien tritt zuerst immer erst eine rothe Färbung ein, die dann allmälig orange und schliesslich gelb wird, und geht dieselbe immer von der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche aus, um von dieser aus dann allmälig sich durch die ganze Flüssigkeit zu verbreiten, woraus folgt, dass sie auf Kosten des Sauerstoffs der Luft stattfindet. Die Färbungen sind ferner so intensiv, dass man sie bei Gegenwart von $^1/_{100000}$ Gramm Physostigmin in der Flüssigkeit noch deutlich beobachten kann, und ausserdem so characteristisch, dass darin bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen eine eben so einfache wie sehr kennzeichnende Reaction auf Physostigmin besteht, wozu sie ja auch J. Edwards in Liverpool bereits schon in Anwendung gebracht hat.

Während die concentrirten Mineralsäuren das Physostigmin mit gelber Farbe lösen, geben verdünnte Säuren damit völlig neutrale und anfangs auch völlig farblose Lösungen, die aber beim Concentriren sehr bald eine blaue Farbe annehmen, und daher erhält man in dieser Weise die Salze des Physostigmins mit Schwefelsäure,

Salzsäure und Essigsäure in Gestalt von blauen krystallinischen Massen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen, und beim Abdampfen färben sich die Physostigminsalze sehr bald roth, und dann enthalten sie das Physostigmin mehr oder weniger oxydirt (die blaue Farbe der Salze mit unverändertem Physostigmin gehört jedenfalls zu den kennzeichnendsten Eigenschaften desselben). Eine völlig neutrale und blaue Lösung des schwefelsauren Physostigmins in Wasser gibt die folgenden Reactionen:

Verdünnte Lösungen von fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien bringen eine hellrothe, dann dunkelrothe und zuletzt gelbe Färbung ohne alle Trübung hervor. Ammoniakliquor bringt die purpurrothe Färbung schon sofort und die nachfolgende gelbe Färbung sehr rasch hervor.

Eisenchlorid reagirt nicht, aber beim Erhitzen damit scheidet sich bald Eisenoxyd ab.

Essigsaures Kupferoxyd bewirkt weder eine andere Färbung, als die durch sich selbst, noch eine Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd verändert die Lösung nicht, aber beim Kochen scheidet sich metallisches Silber ab.

Platinchlorid gibt einen blassgelben, langsam grün werdenden Niederschlag, der sich in mehr Platinchlorid mit dunkelrother Farbe löst.

Goldchlorid bildet schon in der Kälte eine Trübung, der bald unter Entfärbung der Flüssigkeit die Abscheidung von metallischem Gold folgt.

Gerbsäure gibt einen röthlichweissen Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird.

Chlorwasser, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure entfärben die blaue Flüssigkeit vollkommen, aber nach einiger Zeit tritt dafür eine röthliche Färbung ein.

Kalium-Quecksilberjodid bewirkt sofort Entfärbung der Flüssigkeit und Ausscheidung eines schwach gelben, voluminösen Niederschlages, der das Physostigmin-Quecksilberjodid ist, welches Teich eben so zusammengesetzt fand, wie Hesse, nämlich

Quecksilber . . .	23,38	Procent
Jod	43,55	„
Physostigmin . .	33,74	„

Dieses *Physostigmin-Quecksilberjodid* ist nach dem Trocknen ein amorphes gelbliches Pulver, welches sich nicht in kaltem aber in siedendem Wasser auflöst und dann beim Erkalten als ein feines krystallinisches Pulver wieder absetzt. Von Alkohol wird es leicht, von Aether schwieriger aufgelöst. Es schmilzt beim Erhitzen zu einem gelblichen Liquidum, was während des Erkaltens zu einer harzigen Masse erstarrt und beim stärkeren Erhitzen unter Sublimation von Quecksilberjodid verkohlt etc. Es ist die beständigste Verbindung des Physostigmins und daher zu dessen quantitativer Bestimmung unter allen die geeignetste, und die Quantität desselben kann aus dem Niederschlage leicht nach obiger Analyse abgeleitet werden.

Eine Analyse des Physostigmins hat Teich nicht gemacht, aber er folgert aus seiner Erforschung ganz richtig, dass dasselbe in seinen chemischen Verhältnissen von allen bis jetzt bekannten organischen Basen mehrseitig und ganz eigenthümlich abweiche.

Dieser schönen Untersuchung des wahrscheinlich allein nur so giftigen Bestandtheils der Ordealbohnen hat Teich eine ebenfalls vortreffliche Einleitung über den Ursprung, Heimath, pharmacognostische Beschaffenheit etc. derselben vorausgeschickt, woraus ich hier in Folge der in den vorhergehenden Jahresberichten darüber bereits schon gemachten Mittheilungen nur noch das Folgende hervorhebe:

Nach Fraser sollen nur die Samen (Ordealbohnen) von Physostigma venenosum, aber nicht die übrigen Theile dieser Phaseolee, giftig wirken.

Die Ordealbohnen wägen im Durchschnitt 4,1 Gramm, einzelne grössere bis zu 7,4 und die kleinsten 2,5 Grammen. Die *Schale* derselben beträgt ungefähr 27,5 und die weissen Cotyledonen darin 72,5 Procent. Die Schalen zeigen einen Wassergehalt von 9,3 und die Cotyledonen von 9,57 Procent. Die ganzen Samen geben 3 Procent Asche.

Aether zieht aus den Ordealbohnen etwas mehr als 0,5 Proc. fettes Oel, dagegen 93procentiger Weingeist 2,5 Procent Gliadin, Gummi und Physostigmin aus. Die mit Weingeist erschöpften Cotyledonen gaben an kaltes Wasser 12 Procent Proteinstoffe (namentlich lösliches Albumin) und Gummi ab. Den summarischen Gehalt an Proteinstoffen in den Cotyledonen berechnet Teich zu 23,3 Procent, und die Stärke in denselben beträgt 48,5 Procent. — Die Schalen der Samen enthalten kein Physostigmin.

Melilotus officinalis. Aus dem *Steinklee* hat Zwenger die Melilotsäure dargestellt, welche zu den Versuchen angewendet worden ist, über welche ich S. 13 ausführlich referirt habe. Nach der daselbst angegebenen Bereitungsmethode bekam Zwenger aus 100 Pfund getrocknetem Steinklee $1^1/_2$ bis 2 Unzen reiner Melilotsäure. Ueber die Bedeutung dieser Säure für diese Pflanzen habe ich bereits im Jahresberichte für 1863 S. 63 referirt.

Mimoseae. Mimoseen.

Acacia vera, arabica etc. Für die Reinigung der ordinären und gefärbten Sorten von

Gummi hat Picciotto (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 11) auf das folgende Verfahren in England ein Patent genommen:

Das Gummi wird in 6 bis 15 Theilen Wasser gelöst, die Lösung von unlöslichen Beimischungen abcolirt, nun mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenen und noch feuchten Thonerdehydrat (Jahresb. für 1867 S. 105) bis zu einem dicken Brei vermischt und daraus durch Leinwand klar filtrirend wieder abtropfen gelassen. Je langsamer dieses Abtropfen erfolgt desto entfärbender konnte

das Thonerdehydrat wirken (sollte es sich nicht empfehlen, wenn man den Brei vorher erst eine gewisse Zeitlang maceriren liesse?). Fliesst aber die Gummilösung nicht ganz farblos ab, so muss sie noch einmal eben so mit neuem Thonerdehydrat behandelt werden, und in einem solchen Falle kann diese zweite Portion Thonerdehydrat noch zur Entfärbung einer neuen Portion Gummilösung angewandt werden.

Das endlich nicht mehr entfärbend wirkende Thonerdehydrat kann wieder anwendbar gemacht werden, wenn man es zunächst mit heissem Wasser auswäscht, dann mit Chlorwasser oder einer klaren Lösung von Chlorkalk vermischt und, wenn es dadurch farblos geworden ist, endlich mit reinem Wasser aussüsst.

Wie es scheint, so hat Pribam (Wittstein's Vierteljahresschr. XVI, 366) eine neue Gummiart beschrieben und chemisch studirt, welche Wittstein von Leybold in St. Jago de Chile, wo sie als arabisches Gummi benutzt wird, unter dem Namen

Goma Chagual ohne alle Nachweisung des Ursprungs bekommen hatte. Dieselbe ist im Ansehen dem Gummi Senegal ähnlich, bildet ganz unregelmässige, haselnuss- bis faustgrosse, fast farblose bis bräunlich gelbe, ziemlich klare, glasglänzende, stellenweise rauhe, ziemlich spröde, aber doch mit dem Messer schabbare und schwer pulverisirbare Stücke von 1,816 spec. Gewicht bei 19°, während wahres arabisches Gummi nur 1,31 bis 1,48 spec. Gewicht besitzt. Es war geruchlos, schmeckte schwach säuerlich, verhielt sich beim Erhitzen ähnlich wie arabisches Gummi und hinterliess nach dem Verkohlen und Einäschern 3,188 Proc. Asche, die hauptsächlich kohlensaurer Kalk war. Als Pulver mit der 4fachen Menge Wasser angerührt quoll es in wenig Minuten sehr bedeutend zu einer farblosen gallertartigen Masse auf, die erst nach der Durchmischung mit einer 3 Mal grösseren Menge Wassers eine voluminöse, aus Häuten und Flocken bestehende Substanz absetzte, worauf die darüber geklärte Flüssigkeit fast wie Essig sauer roch, sauer schmeckte und reagirte, und im Dialysator nur wenig Flüssiges durchgehen liess, was folgende Reactionen gab: *Eisenchlorid* brachte eine gelbliche Coagulation hervor; *Borax* löste sich ohne Verdickung darin auf; *Kieselsaures Kali*, *Chlorbarium* und *salpetersaures Silberoxyd* bewirkten keine Veränderung; *Bleizucker* und *Barytwasser* gaben starke Niederschläge, die sich in mehr von der Gummilösung wieder auflösten.

Salpetersäure bildete mit dem Gummi reichlich Schleimsäure und ausserdem auch Oxalsäure.

Die Trennung des Gummi's in den in Wasser unlöslichen und in den darin auflöslichen Theil war sehr schwierig genau zu erreichen, und ergab sie endlich von dem ersteren 25 und von dem letzteren 75 Procent.

Der in Wasser lösliche Theil liess sich durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht und vollstandig in Traubenzucker (Gummizucker?) verwandeln. Bei der Analyse wurde er so zusammengesetzt gefunden, wie Arabin, nämlich nach der For-

mel $C^{12}H^{22}O^{11}$, welche sich auch durch Bereitung und Analyse der Verbindungen mit Bleioxyd, Natron, Kalk und Baryt bestätigte. Aber von dem das wahre Gummi arabicum bildenden Arabin unterscheidet sich dieser lösliche Theil durch das oben angeführte Verhalten gegen Borax, kieselsaures Kali und Bleizucker, und da das

Chagual-Gummi ausserdem $^1/_4$ seines Gewichts von einem unlöslichen Gummikörper (Bassorin?) enthält, so kann es natürlich nicht die Stelle von Gummi arabicum vertreten und daher nur technische Anwendung finden.

Ich habe dieses Gummi hier bei der Gattung „Acacia" aufgeführt, weil es in pharmacognostischer Beziehung ja nur als eine Verwechselung oder Substitution für Gummi arabicum Interesse hat. Inzwischen hat bereits Schroff, wie nachher unter den pharmacognostischen Miscellen vorkommen wird, nachgewiesen, dass es entweder von der

Pourretia lanuginosa (Pitcairnia crystallina) oder der *Pourretia coarctata* (Pitcairnia s. Puya coarctata) aus der Familie der *Bromeliaceen* gewonnen wird, also von keiner Acacia-Art abstammt.

Dryadeae. Dryadeen.

Hagenia abyssinica. Die Ursachen, warum die *Koussoblüthen* ihre längst begründete und anerkannte Bedeutung als ein sicheres Mittel wider den Bandwurm zu verlieren angefangen und die Farrnkrautwurzel nicht schon längst verdrängt haben, sind nach Bedall (Wittstein's Vierteljahrsschrift XVI, 402) ungefähr dieselben, wie sie auch bei der letzteren vorkommen und bekannt sind, *einerseits* also zu geringe Dosen, Ausbrechen der verschluckten Portionen, physiologische Zustände der Patienten und des Bandwurms etc., und *anderseits* durch zu hohes Alter unwirksam gewordene Blüthen, zu bedeutende Beimischungen von Blüthenstielen und Stengeln etc. Um daher dieses vortreffliche Mittel im Ansehen und Anwenden zu erhalten, schlägt er vor, daraus nach seiner Vorschrift (Jahresb. für 1862 S. 89) das

Koussin zu bereiten und nur dieses zu gebrauchen, weil man dasselbe immer constant und daher stets gleich und sicher wirkend herstellen könne, weil es sich unverändert aufbewahren lasse, weil davon nur geringe Gaben von 1 bis 2 Scrupel erforderlich seyen und diese in einer Oblate von den Patienten leichter eingenommen werden könnten, als 4 bis 8 Drachmen von dem Pulver der Blüthen in Gestalt einer Latwerge, ohne irgendwelche Nachwehen. Zum Belege führt er eine Reihe von Curen mit glücklichen Erfolgen an, deren genauere Mittheilung aber nicht hierher gehört. Inzwischen empfiehlt er, gleichwie Martius (Jahresb. für 1857 S. 77) es für das von demselben dargestellte Koussoharz zweckmässig fand, die nöthige Dose von dem Koussin namentlich da, wo bei dem Patienten leicht Erbrechen zu befürchten ist, nicht auf einmal, sondern jedesmal zu 10 Gran und ausserdem mit etwas Elaeosaccharum Menthae piperitae abgerieben verschlucken zu lassen.

Von dem reinen Koussin gibt Bedall noch an, dass $C^{26}H^{44}O^{5}$ die einfachste Zusammensetzungsformel dafür sey, dass es sich nur wenig in Wasser, aber leicht in 90procentigem Alkohol löse, und dass die Blüthen im günstigen Falle 3 Procent davon lieferten.

Potentilla Tormentilla. In der *Tormentillwurzel* hat Rembold (Journ. für pract. Chem. CII, 62) ausser der eigentlichen *Gerbsäure* auch kleine Mengen von *Ellagsäure*, welche übrigens schon Bahlmann darin bemerkte, und grössere Mengen von *Chinovasäure* gefunden und gezeigt, dass jene Gerbsäure kein Glucosid und sowohl darin als in allen ihren übrigen Verhältnissen fast völlig mit der übereinstimmt, welche Rochleder im Aesculus Hippocastanum (S. 142) gefunden und studirt. Sie ist daher $=C^{52}H^{48}O^{24}$, und das sogenannte *Tormentillroth* $=C^{52}H^{44}O^{26}$.

Rosaceae. Rosaceen.

Rosa centifolia. Aus den frischen *Blumenblättern* der Gartenrose hat Enz (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 53) eine

Tinctura Rosarum bereitet und sowohl die Beschaffenheit als auch die Reactionen derselben erforscht und mitgetheilt.

Die frischen Rosenblätter wurden zerstampft, mit 87 gewichtsprocentigem Weingeist bis zu einer 1/2 Zoll hohen Bedeckung übergossen, 8 Tage lang damit maceriren gelassen, nun ausgepresst und filtrirt. Die so erhaltene Tinctur hatte eine braungelbe Farbe, einen bitteren und herben Geschmack, und 0,91 spec. Gew. bei +17°,5. Beim Verdünnen mit der 16 bis 20fachen Menge Wasser entwickelte sie ihren feinen Rosengeruch in überraschender Weise, und die so mit Wasser verdünnte Tinctur wird durch *Borax* lebhaft gelbgrün, durch *Säuren* prächtig rosenroth, durch *Alaun* grünlich, durch *Eisenchlorid* dunkelgrün gefärbt, und diese letztere Färbung geht durch essigsaures Kali in Roth über. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird dadurch entfärbt.

Beim Verdunsten lässt die Tinctur 4,8 Procent trocknen Rückstand, der sich fast ganz in heissem Wasser löst und damit eine Flüssigkeit gibt, die goldgelb ist, bitter und adstringirend schmeckt, sauer reagirt und lieblich nach Rosen riecht. *Säuren* färben sie nicht mehr rosenroth, *Alkalien* färben sie nicht mehr gelbgrün, sondern dunkel, und *Eisenchlorid* färbt sie schwarzgrün; *salpetersaurer Baryt* und *salpetersaures Silberoxyd* bilden darin flockige Trübungen, die sich in Salpetersäure lösen; wird sie alkalisch gemacht und nun nach dem Versetzen mit *Weinsäure* und *Kupfervitriol* erhitzt, so erzeugt sich ein starker gelbrother Niederschlag; *Kalkwasser* bildet darin langsam eine Trübung und beim Erhitzen eine flockige Ausscheidung, die sich grossentheils in Salmiak und der Rest in verdünnter Salpetersäure auflöst, worauf molybdänsaures Ammoniak einen citronengelben Niederschlag gibt, während die von der flockigen Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit beim Erhitzen klar bleibt, und mit oxalsaurem Ammoniak eine Trübung gibt, nach deren Abfiltration phosphorsaures Ammoniak eine neue Trübung

hervorbringt; wurde ferner diese Flüssigkeit mit etwas Eisenchlorid versetzt, zum Sieden erhitzt, etwas Kalilauge zugefügt, wieder zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vermischt, so entstand ein Weinsäure ausweisender schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen. *Bleizucker* erzeugte einen grünen flockigen Niederschlag, der beim Behandeln mit Essigsäure phosphorsaures Bleioxyd zurückliess; die vom Bleizucker-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit *Bleiessig* eine neue citronengelbe, aber geringe Fällung, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Zersetzen durch Schwefelwasserstoff eine saure Flüssigkeit lieferte, worin Kalkwasser erst beim Kochen einige, beim Erkalten nicht wieder verschwindende Flocken abschied und welche sich durch Eisenchlorid hellgrün färbte; die endlich auch vom Bleiessig-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit liess nach der Entfernung des Bleigehalts daraus durch kohlensaures Ammoniak beim Verdunsten eine hellbraune, syrupförmige, süss und salzig schmeckende Masse zurück, in welcher Weinsäure einen weissen, krystallinischen und in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag bewirkte, der Weinstein war.

Was Wasser von dem beim Verdunsten der Rosentinctur gebliebenen Rückstande nicht löste, war eine harzhaltige, durch Chlorophyll hellgrün gefärbte, wachsartige und ölig-fette Materie, die sich durch Säuren nicht anders färbte, von siedendem Alkohol aufgelöst wurde und beim Erkalten daraus wieder niederfiel.

Nach diesen Resultaten folgert Enz nun, dass die Rosenblätter folgende Bestandtheile enthalten:

Aetherisches Oel.
Eisengrünende Gerbsäure.
Leicht veränderlichen rothen Farbstoff.
Fettige und harzige Materie.
Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde mit
Aepfelsäure, Weinsäure und Phosphorsäure.
Zucker und einen Bitterstoff.

Die nach obiger Vorschrift von Enz bereitete Rosentinctur setzt beim längeren Aufbewahren auf den Boden und an den Seiten des Glases krystallinischen und etwas Kalk-haltigen Weinstein ab. Nach Enz gibt sie mit Wasser verdünnt und mit Borax, Alaun oder Säuren versetzt ein vortreffliches Gurgelwasser, so wie mit Zuckersyrup vermischt ein ungleich kräftigeres, wohlriechenderes und reinlicheres Mittel, als es der gewöhnliche

Mel rosarum ist, und scheint sie daher in mehrfacher Beziehung eine besondere Beachtung zu verdienen.

Rosa damascena. Das irgend eine Spielart dieser Rosenart das türkische Rosenöl liefert, und dass von H. v. Mohl die Entscheidung darüber, ob sie eine bereits bekannte oder eine neue Form betrifft, in Aussicht steht, werde ich weiter unten in der Pharmacie beim „Oleum Rosarum" nach Baur etc. noch ausführlicher berichten.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Proteinstoffe. Schwarzenbach (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLIV, 62) hat die mit interessanten Resultaten angefangenen Versuche über *Albumin* und *Casein* (Jahresb. für 1865 S. 81) fortgesetzt und auch auf andere Proteinstoffe ausgedehnt. Mit einem speciellen Referat darüber würde ich aber die Grenzen der Pharmacognosie zu sehr überschreiten, daher ich mich hier mit dieser Nachweisung begnügen muss. Hervorheben will ich daraus nur die Nachweisung, dass das im Eidotter von Gobley (Jahresb. für 1846) aufgestellte

Vitellin nur ein Gemisch von Albumin und Casein ist, wie solches auch schon Lehmann 1852 durch mühsame Versuche erkannt hatte.

Classis: Mammalia.

Ordo: Bisulca s. Ruminantia.

Moschus moschiferus. Ueber den *Bisam* theilt Landerer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867 S. 22) einige Erfahrungen mit.

Zunächst war ihm ein *Moschus ex vesicis* aus Frankreich zu Händen gekommen, den man mit Aether extrahirt hatte, um den Auszug zum Parfümiren anzuwenden, und der dann nach dem Trocknen zur Täuschung mit Haaren von den Bisambeuteln vermengt worden war. Diesen Betrug folgert Landerer jedoch nur aus dem Geruch nach Aether, welchen der betreffende Bisam ganz deutlich zeigte.

Dann warnt Landerer vor einer Aufbewahrung des Bisams in Thierblase oder in mit einer solchen Blase überbundenem Gefässen, weil sich in derselben Würmer erzeugten, welche nicht allein die Blase selbst zernagten, sondern auch aus derselben zu dem Bisam wanderten und diesen zerstörten. Er hatte nämlich aus Stuttgart einen ausgezeichneten Moschus cabardensis bezogen und zwar in einer mit Thierblase überbundenen Porcellankruke, worin er ihn dann auch aufbewahrte, bis er nach einer längeren Zeit das Gefäss einmal wieder öffnete und nun fand, dass nicht allein der untere Theil der Blase zerfressen war, sondern auch der Bisam in der Kruke von Würmern wimmelte, welche bereits $^2/_3$ des Bisams in ein gelbliches Pulver verwandelt und auch das übrige $^1/_3$ davon unbrauchbar gemacht hatten.

Ueber den Bisam hat ferner Flückiger eine interessante, rein geschichtliche Arbeit verfasst und mitgetheilt (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867 S. 37—40 und 45—49), worauf ich aber nur hinweisen kann, weil sie keinen kürzeren Auszug gestattet.

Bos Taurus. Für die *Kuhmilch* hat Pribam (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 183) eine neue Untersuchungsmethode auf den Gehalt an Milchzucker, Fett (Butter) und Käsestoff ermittelt und mitgetheilt. Dieselbe beruht zunächst auf der Beobachtung von Wittstein, nach welcher die Milch, wenn man Kochsalz bis zu einem Ueberschuss darin auflöst, sich bald und in der Art in Käsestoff und Serum scheidet, dass das letztere sehr leicht von dem ersteren abfiltrirt werden kann.

Man tarirt ein Becherglas mit Glasstab, wägt 1000 Gran Milch und 360 Gran reines Kochsalz hinein, erhitzt langsam, lässt nach einigen Minuten des Siedens erkalten und vermischt den Inhalt mit so viel Wasser, dass er 1400 Gran beträgt. Nun bestimmt man in einer kleinen abfiltrirten Portion der Flüssigkeit den Gehalt an Milchzucker mit alkalischer Kupfertartratlösung und berechnet ihn dann auf die 1400 Gran Flüssigkeit und damit zugleich auf die angewandten 1000 Gran Milch. Pribam wandte dazu die Fehling'sche Kupferlösung an, von welcher 10 Cub. Cent. durch 0,05 Grammen Traubenzucker und nach Commaille & Millon (Jahresb. f. 1864. II, 30) durch 1,1 Gran Milchzucker reducirt werden.

Darauf wird der gesammte Inhalt des Becherglases, nachdem ihm die abfiltrirte und nicht zur Bestimmung des Milchzuckers verbrauchte Flüssigkeit und der Filter-Inhalt davon wieder zugesetzt worden, auf einem Wasserbade eingetrocknet, nun 3 Mal nach einander mit einer gehörigen Menge von Aether ausgezogen, die vermischten und filtrirten Auszüge verdunsten gelassen und die rückständige Buttermasse gewogen.

Endlich wird der vom Aether zurückgebliebene Rückstand mit reinem Wasser zum Kochen erhitzt, der dabei ungelöst bleibende Käsestoff abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das durchgehende Wasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, bei +120° getrocknet und gewogen. Auf diese Weise fand er in 2 Sorten unverfälschter Milch

Milchzucker	5,285	3,350 Proc.
Fett (Butter)	3,100	3,000 „
Käsestoff	4,775	3,050 „

Zu einer raschen Prüfung der Milch auf ihren Handelswerth hält Pribam diese Untersuchungsmethode gerade nicht geeignet. (Für eine solche erinnere ich an die von Wittstein und die von Hoyermann im „Jahresberichte für 1863 S. 67" mitgetheilten Prüfungsmethoden).

Goppelsröder (Beitrag zur Prüfung der Kuhmilch. Basel 1866, bei Schweighäuser) hat sämmtliche Methoden zur Prüfung der Milch ganz speciell nachgearbeitet und die erhaltenen Resultate mit seinen eignen vieljährigen Erfahrungen vereinigt mitgetheilt. Insofern hat das 56 Seiten lange Werkchen einen besonderen Werth für Jeden, der sich mit Untersuchungen der Milch zu befassen hat oder beschäftigen will, und gewährt ihm dasselbe dazu eine umfassende Belehrung.

Classis: Aves.

Ordo: Rasores s. Gallinaceae.

Gallus domesticus. In dem gelben Dotter der Eier von Hühnern und einigen anderen Vögeln hat Werner (Zeitschrift des Oesterreichischen Apothekervereins V, 444) einen nicht unbedeutenden Gehalt an *Amylum* gefunden. Dasselbe betrug nämlich nach Procenten in dem Dotter der Eier von

Hühnern	1,73	Tauben . .	1,64
Gänsen	2,11	Kibitzen . .	1,21
Enten	2,84	Truthühnern	2,04

Einen solchen Bestandtheil hat man früher darin wohl nicht einmal vermuthet, daher nicht gesucht und gefunden. Man kann das Amylum darin schon mit unbewaffnetem Auge als kleine Kügelchen und Punkte, aber unter einem Mikroskope völlig klar erkennen. Es bildet darin Körnchen, die sich in Rücksicht auf Form und Structur genau der Waizenstärke anschliessen, aber meist viel kleiner sind. Unter dem Mikroskop kann man selbst deutlich die concentrischen Schichten im Innern der Körner wahrnehmen, und die blaue Färbung durch Jod beobachten. Zur Isolirung dieser Stärke aus dem Eigelb führt ein sehr umständlicher Weg, den ich hier nicht mittheilen zu müssen glaube, gleichwie auch nicht die Versuche, welche Werner über die Veränderungen der Stärke beim Bebrüten der Eier angestellt hat, und bemerke ich darüber nur, dass dieses thierische Amylum erst selbst in seiner elementaren Zusammensetzung eine Veränderung erfährt, ehe es sich in andere Verbindungen umsetzt, während das Amylum in Pflanzen bekanntlich direct in isomerische und polymerische Formen übergeht (offenbar wohl, weil hier andere Fermente darauf wirken).

Diese Stärke ist im Eidotter auch von Camille Dareste (Compt. rend. LXIII, 1142) nachgewiesen worden.

Classis: Annulata.

Ordo: Abranchia.

Sanguisuga medicinalis etc. Um zu erfahren, ob die *Blutegel* in einem Aquarium nicht gesunder bleiben, wie in den gewöhnlichen Porcellantöpfen mit durchlöchertem Deckel und Einsatz, hat Franck (N. Jahrbuch für Pharma. XXVI, 322) Versuche gemacht und deren Resultate mitgetheilt.

Dabei fand er, dass Pflanzen, welche sich mit Fischen gut vertragen, wie z. B. Vallisneria spiralis, Anacharis alsianastrum etc., bei Anwesenheit von Blutegeln sich mit Algen, Diatomeen, Bacillarien etc. überziehen und dadurch zu Grunde gehen. Ein grösserer Uebelstand war aber der, dass sich die Egel oft sämmtlich in den Lehmboden zurückzogen, so dass für ihre Herausnahme die Pflan-

zung zerstört und die Egel selbst noch abgespült werden mussten. Als er aber dann auf den Boden etwa 3 Pfund Wasser fassender cylindrischer Gläser eine 1 Zoll hohe Schicht von einem mit haselnussgrossen Kieseln vermischten Sand brachte, die Gläser zur Hälfte mit Brunnenwasser füllte, in jedes Glas 25 Egel einsetzte und das Wasser etwa alle 8 Tage erneuerte, erzeugte sich allmälig an den Seitenwänden der Gläser so hoch, wie das Wasser darin stand, eine grüne Vegetation von mehreren mit den Kieseln aus einem Flussbett hineingekommenen Colothrix- und Leptothrix-Arten, welche bei dem Wechsel des Wassers nicht entfernt wurde, daher nach und nach die Dicke von 2 Millimetern erreichte und dann eine schwärzlich grüne, speckig anzufühlende Auskleidung bildete, von der sich zuweilen wohl kleine Partieen ablösten, die aber bald wieder nachwuchsen, und von nun an brauchte das Wasser nur alle 4 Wochen gewechselt zu werden, wenn nicht neu eingesetzte Egel dasselbe trübe machten. In dieser Vorrichtung und ihrer Behandlung hat nun Franck eine vortreffliche und empfehlenswerthe Aufbewahrungsweise der Egel gefunden, besonders da, wo dieselben wegen eines beschränkten Gebrauchs lange aufbewahrt werden müssen. Bei einer 8jährigen Anwendung sind ihm die Egel nie krank geworden, und verloren sie auch niemals die Lust zum Saugen. Selbst krank eingesetzte Egel erholten sich bis zu dem Grade, dass nur 1/2 Procent davon starb. Die grüne Vegetation scheint dabei eine sehr wesentliche Rolle zu spielen und darf man sie daher nicht entfernen, sondern man muss alle 4 Wochen beim Erneuern des Wassers nur die darüber befindlichen Seitenwände der oberen leeren Hälfte des Glases vom angetrockneten Schleim reinigen. Um die also sehr wichtige grüne Vegetation rascher und stärker hervorzubringen, dürfen die Gefässe mit den Egeln nicht an finsteren und kühlen Orten stehen, sondern an Fenstern nach Norden, wo im Sommer die Temperatur des Wassers selbst auf +35° C. steigen kann, ohne dass solches den Egeln nachtheilig gewesen wäre.

Damit die Egel nicht entwischen, versieht man die Gläser mit gut schliessenden Deckeln von Drahtsieb, und will man die Egel für den Gebrauch herausnehmen, so setzt man das Wasser vorsichtig in eine wirbelnde Bewegung, wodurch sie nach oben schwimmen und dann leicht gefangen werden können.

Classis: Insecta.

Ordo: Hemiptera.

Coccus Cacti. Der in der *Cochenille* schon sehr lange bekannte, schön rothe und

Carminsäure genannte Farbstoff ist von Hlasiwetz & Grabowsky (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLI, 329) einer gründlichen chemischen Untersuchung unterworfen worden, und es hat sich dabei als neu herausgestellt, dass diese Carminsäure ein Glucosid ist, zusammengesetzt nach der Formel $C^{34}H^{36}O^{20}$, und dass

die so sehr davon abweichenden Resultate von De la Rue, Schützenberger und Schaller (Jahresb. für 1858 S. 85 und für 1865 S. 86) sich vielleicht mit der Annahme erklären lassen, dass in diesem Glucoside ungleiche Quantitäten von Zucker oder dem denselben mit Wasser erzeugenden Kohlehydrat gebunden enthalten seyn könne, was für dasselbe ganz eigenthümlich seyn würde. Die Bereitung einer Lösung der Carminsäure für diese Versuche geschah auf folgende Weise:

Die Cochenille wurde mit siedendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker ausgefällt, der violette Niederschlag vollständig ausgewaschen, noch feucht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, das schön dunkelrothe Filtrat durch Schwefelwasserstoff von einem Rückhalte an Blei befreit und wieder filtrirt. Die so erhaltene Lösung der Carminsäure wurde nun mit so viel Schwefelsäurehydrat, dass sie 10 Cub. Cent. auf 1 Pfund angewandter Cochenille betrug, versetzt und einige Stunden lang gekocht, wobei sich die Farbe derselben nicht veränderte. Dann wurde sie mit aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt in kleinen Portionen nach einander gesättigt, bis gerade die Schwefelsäure darin an Baryt gebunden war (was man am besten erkennt, wenn die Flüssigkeit eine violette Farbe angenommen hat und eine neue Portion des kohlensauren Baryts auch die Carminsäure auszufällen und sich dadurch violett zu färben anfängt), nun sogleich filtrirt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und wieder filtrirt. Das Filtrat (a) enthält dann den Zucker und der Bleiniederschlag (b) den davon abgespaltenen eigenthümlichen Farbstoff, welchen die Verff.

Carminroth nennen. Um diesen Körper aus dem Bleiniederschlage zu isoliren, wird derselbe vollständig ausgewaschen, mit Wasser angerührt und unter Umrühren tropfenweise mit Salzsäure bis zur völligen Zersetzung vermischt, das entstandene Chlorblei abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von etwa aufgelöstem Blei befreit, wieder filtrirt und in sehr gelinder Wärme bis zur Extractdicke verdunstet. Dieser Rückstand wird in kaltem Wasser wieder aufgelöst, die Lösung von zurückgebliebenen Harzflocken abfiltrirt und unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure ganz ausgetrocknet.

Das so erhaltene Carminroth ist nun eine dunkelpurpurrothe und glänzende Masse mit grünem Reflex, die beim Zerreiben ein dunkelzinnoberrothes Pulver gibt, sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe auflöst, aber in Aether unlöslich ist.

Bei drei Elementar-Analysen gab dasselbe Resultate, welche sehr gut unter sich und mit der von den Verff. danach berechneten Formel $C^{22}H^{24}O^{14}$ übereinstimmen, und zur Controlirung derselben wurden folgende 3 Salze davon dargestellt und analysirt:

Carminroth-Kali $= \dot{K}^2 + C^{22}H^{20}O^{12}$ schlägt sich, wenn man eine Lösung des Carminroths in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt, in amorphen violetten Flocken nieder, die nach dem Waschen mit Alkohol im luftleeren

Raume zu dunkelviolettrothen Stücken austrocknen, welche sich in Wasser mit höchst intensiver Purpurfarbe lösen.

Carminroth-Baryt $= \dot{B}a^2 + C^{22}H^{20}O^{12}$ scheidet sich aus einer Lösung des Carminroth-Kali's durch Chlorbarium in dunkelvioletten Flocken ab, welche schwierig auszuwaschen sind, und beim Trocknen dunkle glänzende Massen zurücklassen, die beim Zerreiben ein violettes Pulver geben.

Carminroth-Kalk $= \dot{C}a^2 + C^{22}H^{20}O^{12}$ wird aus Carminroth-Kali und Chlorcalcium eben so, wie das Barytsalz bereitet und verhält sich diesem auch ganz ähnlich.

Das Carminroth enthält daher 2 Atome durch basische Oxyde ersetzbares Wasser und muss somit durch die Formel $C^{22}H^{20}O^{12} + 2\dot{H}$ ausgedrückt werden.

Durch Behandeln einer Lösung des Carminroths oder der Carminsäure mit Zink und Schwefelsäure wurde ein Zinksalz $= \dot{Z}n + C^{22}H^{22}O^{13}$ in Gestalt einer im durchscheinenden Lichte grünen Masse erhalten, während eine Lösung des Carminroth-Kali's mit Zinkvitriol ein dem Barytsalz entsprechendes und ähnlich sich verhaltendes Zinksalz $= \dot{Z}n^2 + C^{22}H^{20}O^{12}$ ausschied.

Aus den oben mit (a) bezeichneten, den Zucker enthaltenden Filtrat wird dieser Zucker erhalten, wenn man dasselbe durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und, wenn möglich, unter einer Luftpumpe verdunstet, wobei ein honiggelber und dicker Syrup zurückbleibt, worin der Zucker mit Baryt verbunden vorkommt. Vermischt man ihn mit Alkohol, so scheidet sich die Verbindung durch Alkohol in weissen dicken Flocken daraus ab, welche mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet eine gummiartige Masse lieferten, die beim Zerreiben ein weisses Pulver gab, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{B}a + C^{12}H^{18}O^9$. Wird diese Barytverbindung mit Schwefelsäure zersetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat verdunstet, so bleibt der freie Zucker in Gestalt einer weichen, honiggelben, amorphen, bitterlich schmeckenden Masse zurück. Derselbe ist nur spurweise in Alkohol löslich, reducirt leicht die Trommer'sche Kupferlösung, ist nicht gährungsfähig und wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Der bei $+50^\circ$ getrocknete Zucker entsprach der Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$. Er scheint also eine eigenthümliche Zuckerart zu seyn.

Mit Zugrundelegung der analytischen Resultate ihrer Vorgänger nahmen die Verff. zunächst die oben schon angeführte Formel $= C^{34}H^{36}O^{20}$ als Ausdruck für die Zusammensetzung der natürlichen Carminsäure an, um damit die Spaltung derselben nach

$$\left.\frac{C^{34}H^{36}O^{20}}{4\dot{H}}\right\} = \left\{\frac{C^{22}H^{24}O^{14}}{C^{12}H^{20}O^{10}}\right.$$

in Carminroth und in Zucker erklärend vorzulegen. Um aber die hier angenommene Zusammensetzung und die Formel der Carminsäure gehörig sicher zu stellen, bereiteten sie mit derselben in ähnlicher Weise, wie vorhin mit dem Carminroth, ein *Kalisalz* und ein

Barytsalz und fanden sie das erstere nach der Formel $\dot{K}^2 + C^{34}H^{32}O^{18} + \dot{H}$ und das letztere nach der Formel $\dot{B}a^2 + C^{34}H^{32}O^{18}$ zusammengesetzt, Resultate, welche über die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung der Carminsäure keine Zweifel übrig lassen.

Aus dem Carminroth haben die Verff. endlich noch ein interessantes Product hervorgebracht, welches sie

Coccinin nennen, und welches daraus erhalten wird, wenn man das Carminroth in schmelzendes Kalihydrat einträgt. Ausser dem Coccinin erzeugen sich dann noch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure etc.

Das Coccinin ist gelb gefärbt, krystallinisch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether. Sehr leicht löst es sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft in Grün und dann durch Violett in prächtig purpurroth übergeht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen oder durch Hineinbringen von etwas Braunstein und Schwefelsäure indigoblau wird. Ueberhaupt gibt es wenige Körper, welche diese und noch viele andere prächtige Farbenerscheinungen zeigen, worüber aber, so wie wegen der Reindarstellung und anderer Eigenschaften die Abhandlung nachgelesen werden muss. Bemerken will ich nur noch, dass das Coccinin wahrscheinlich nach der Formel $C^{28}H^{24}O^{10}$ zusammengesetzt ist.

Die Asche der *Cochenille* ist ferner von Dieterich (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 56) dargestellt, bestimmt und analysirt worden. Er wählte dazu eine silbergraue Hondurassorte, welche von fremden Beimischungen gehörig befreit, dann sorgfältig verkohlt und einzuäschern gesucht wurde. Die Verkohlung erfolgte leicht, aber die Einäscherung so schwer, dass selbst nach einem 8stündigen Glühen der Rückstand noch zu $^3/_4$ aus Kohle bestand. Die kohlefreie Asche betrug von der Cochenille 3,211 Procent, und sie enthielt nach Procenten:

Natron	13,404	Chlornatrium	0,506	Talkerde	6,437
Kali	18,630	Phosphorsäure	47,951	Thonerde	1,390
Kalk	2,404	Kieselsäure	7,923	Eisenoxyd	1,152

Eigenthümlich und merkwürdig ist es, dass darin weder Kohlensäure noch Schwefelsäure gefunden werden konnten.

Ordo: Coleoptera.

Lytta vesicatoria. In Kanisza hatte Nentwich (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 349) Gelegenheit, grosse Schwärme von Canthariden zu beobachten und einige Versuche damit zu machen, bei denen es sich herausstellte, dass noch ganz junge und kleine Thiere keine blasenziehende Wirkung auszuüben im Stande sind, also noch kein Cantharidin enthalten. Selbst als er solche junge Thiere zum Brei zerrieb und diesen auf die Haut der inneren Armfläche legte, zeigte sich selbst nach 8 Stunden noch nicht einmal eine Röthung. Eben so wurden die Canthariden von mitt-

lerer Grösse noch ohne Wirkung befunden, und es scheint somit, dass dieselben erst nach ihrem völligen Auswachsen und nach vollzogenem Begattungsacte das Cantharidin enthalten und blasenziehend wirken. Beim Einkaufe würde also darauf zu achten seyn, dass man sie so gross und ausgewachsen wie möglich bekommt.

Bei Gelegenheit der Ermittelung einer guten Bereitungsweise des Cantharidins, welche ich weiter unten in der Pharmacie beim *Cantharidinum* mittheilen werde, hat Fumouze auch anderen Bestandtheilen der Canthariden einige Aufmerksamkeit gewidmet, und er hat davon ausser dem *Cantharidin* noch gefunden:

Eine fettige Materie.	Eine rothe Materie.
Eine harzige Materie.	Extractive Materie.
Eine wachsartige Materie.	Ein flüchtiges Oel.
Eine gelbe Materie.	Essigsäure und Harnsäure,

und ausserdem eine unauflösliche Parenchymsubstanz. Diese Körper sind nicht weiter characterisirt worden, als dass sich die 4 ersten in Schwefelkohlenstoff lösen. Die rothe Materie ist in Wasser und Alkohol, aber nicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Succinum. Ueber das Vorkommen, die Gewinnung und Verwerthung des *Bernsteins* im Samlande hat Runge (Breslauer Gewerbeblatt 1867 Nr. 10) interessante Mittheilungen gemacht. Die gesammte jährliche Ausbeute beträgt durchschnittlich 200000 Pfund, und werden davon 35000 Pfund durch Ausgraben, 80 bis 100000 Pfund aus dem Seeauswurf und 73000 Pfund bei den Baggereien gewonnen. Was den Seeauswurf anbetrifft, so setzt ihn die strömende Fluth zwischen den Steinen an der Küste ab, zum Theil aber findet er sich auch in den Seetangen eingehüllt, welche Stürme losreissen und an die Küste treiben und man hat Fälle, wo daraus in einer Nacht für 12000 Thaler Bernstein ausgelesen wurde. Das Ausgraben aus dem Diluvium geschieht vorzugsweise im Regierungsbezirk Bromberg, in der Mark Brandenburg, bei Lossen in Schlesien, und bei Breslau ist selbst ein 6 Pfund schweres Stück gefunden worden. Der Handelswerth steigt mit der Grösse, Form und Farbe der Stücke. Von Stücken, welche 10 Loth wägen, kostet das Loth 1 Thaler und so hinauf. Solche Stücke gehen meist nach Asien und Afrika, wo man daraus die verschiedenen Schmucksachen fabricirt. Unreine und kleine Stücke werden das Pfund zu 3 Groschen verkauft und zur Bereitung von Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Bernstein-Colophonium verwendet, und in Elbing verarbeitet davon eine Fabrik alljährlich 60000 Pfund dazu.

Lithanthrax. Wegen des als wahrscheinlich aufgestellten und bekannten Ursprungs der *Steinkohlen* war Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 317) auf die Vermuthung gekommen, dass sie auch *Phosphorsäure* enthalten müsse, wiewohl man bisher in der

Asche derselben diese Säure entweder gar nicht oder nur spurweise gefunden habe, indem sie wahrscheinlich bei der Einäscherung reducirt werde und als Phosphor weggehe, der dann in der Luft wieder verbrenne und als Phosphorsäure aus derselben der Erdoberfläche und der Vegetation auf derselben wieder mitgetheilt werde. Um nun darüber Auskunft zu erhalten, liess er ein feines Pulvergemisch von Steinkohle und Salpeter zu gleichen Theilen durch allmäliges Eintragen in einen erhitzten Tiegel verpuffen und in die noch glühende Masse so lange Luft einblasen, bis alle darin noch restirende Kohle völlig verbrannt war. Dadurch bekam er eine bläulich gefärbte Salzmasse, welche bei einer genaueren Prüfung so viel phosphorsaures Kali und Kalkerde herausstellte, dass die Phosphorsäure derselben 1,16 Procent von der Steinkohle betrug.

Indem Reinsch nun die Menge von Steinkohle, welche alljährlich gewonnen und verbrannt wird, auf 2600 Millionen Centner (500 in Amerika, 1600 in England und 500 in dem übrigen Europa) schätzt und annimmt, dass dieselbe wohl nicht durchgängig 1,16, sondern im Durchschnitt auch nur 1 Procent Phosphorsäure enthalte, berechnet er die Menge von Phosphorsäure, welche alljährlich daraus der Luft etc. mitgetheilt würde, auf 26 Millionen Centner, und indem er dieser so enormen Masse noch die nicht so genau anzuschlagende, aber jedenfalls auch sehr beträchtliche Menge von Phosphorsäure anreiht, welche in ähnlicher Weise durch die Verbrennung von Braunkohlen, Torf und Holz erzeugt und der Luft mitgetheilt würde, zieht er daraus den Schluss, dass die Pflanzen ihren Gehalt an Phosphorsäure theilweise wohl aus dem Boden, grösstentheils aber aus der Luft zugeführt erhielten, dass daher eine Düngung der Felder mit Knochen-Präparaten nicht erforderlich sey, weil dem Boden die durch die Vegetation entzogene Phosphorsäure ja schon durch den gewöhnlichen Dünger wieder ersetzt werde und jene grosse Masse aus Luft zur Genüge reichlich hinzukomme, woraus es sich erkläre, warum die Knochen-Düngung bei seinen Versuchen auch gar keinen Erfolg gehabt hätte, und dass man endlich den Werth der Düngungsstoffe in der Folge wieder wie früher nach dem Gehalt an verwesbaren stickstoffhaltigen organischen Substanzen abschätzen müsse. — Die

Mineralien in dem Steinsalzlager bei Stassfurth sind von Hager (Pharmaceutische Centralhalle VIII, 239) nach eigner Anschauung und mit ihren bekannten mineralogisch-chemischen Verhältnissen zusammengestellt und abgehandelt worden. Da sie nun als Materialien zur Gewinnung vieler technisch und pharmaceutisch wichtigen Salze etc. so häufig zur Sprache gebracht werden und in der neueren Zeit eine besondere Berühmtheit erlangt haben, so glaube ich auch hier das Folgende darüber mittheilen zu sollen. In dem so merkwürdigen Steinsalzlager kommen nämlich die folgenden interessanten Mineralien vor:

1. *Steinsalz* = NaCl kommt in einer Tiefe von etwa 1000 Fuss in Gestalt eines Lagers vor, dessen Mächtigkeit bis jetzt auf 800

Fuss erbohrt ist, ohne das Liegende erreicht zu haben. In Zwischenräumen von 1 bis 6 Zoll ist es von etwa $1/4$ Zoll starken Anhydritschnüren, welche durch Bitumen grau gefärbt sind, durchzogen, und enthält in grösseren und kleineren Krystallen reines und durchsichtiges Steinsalz (Krystallsalz) eingeschlossen. In dem Steinsalz sind ferner Kohlenwasserstoffgase (etwa $3^1/_2$ Cub. Centim. auf 2 Pfund) eingeschlossen, die sich in den Krystallsalzstücken besonders deutlich als Luftblasen zeigen, und zuweilen enthalten sie auch flüssige Mutterlauge eingeschlossen. — Ueber diesem Steinsalz findet sich ein etwa 200 Fuss mächtiges Lager von einem unreinen und mehr derben *Steinsalz*, welches anstatt des Anhydrits mit bedeutend stärkeren Schnüren von

2. *Polyhalit* = $(\dot{Ca}\ddot{S})^2 + \dot{Mg}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$ durchzogen ist, eine grau gefärbte amorphe Masse, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie der krystallisirte Polyhalit, und welche die *Polyhalitregion* genannt wird, während man das unter 1 angeführte Steinsalzlager die *Anhydritregion* nennt. Ueber der Polyhalitregion lagert wiederum der

3. *Kieserit* oder *Martinsit* = $\dot{Mg}\ddot{S} + \dot{H}$ in einer Stärke von 150 Fuss, welcher amorph, weisslichgrau und durchscheinend ist, an der Luft trübe wird, weil er das Bestreben hat, sich an der Luft in krystallisirtes Bittersalz zu verwandeln. Dieses Lager wird die *Kieseritregion* genannt. Dasselbe ist auch mit dünnen Bänken von Carnallit durchzogen, welche immer stärker werden, je mehr sie sich der oberen Schicht oder der sogenannten *Carnallitregion* näheren. An verschiedenen Stellen findet sich der

4. *Kieserit* mit Einschluss von Anhydritkrystallen, welche die Form des Karstenits von Andreasberg zeigen und zuweilen, wiewohl selten, die Grösse von $1/2$ Zoll erreichen. Von mikroskopischer Grösse sind sie dagegen in dem Kieserit überall verbreitet. In den oberen Schichten des Kieserits, im sogenannten *Hangenden*, zeigt sich ferner nesterweise der

Sylvin (Schätzellit, Hövellit, Leopoldit) = KCl in Stücken von einigen Zollen bis zum halben Lachter Ausdehnung, der als ein secundäres Product des darüber lagernden Carnallits zu betrachten ist, dem Steinsalz sehr ähnlich aussieht, nur etwas weisser ist, selten roth gefärbt und nur an einer einzigen Stelle blau gefärbt auftritt. Bisher hatte man dieses Salz nur in ganz kleinen Quantitäten in dem Steinsalz von Berchtesgaden und Hallein als vulkanisches Sublimat des Vesuvs gefunden und daher Sylvin genannt. — Mehr oder weniger mit Kieserit durchwachsen und in der Regel dann auch roth gefärbt findet sich der Sylvin auch an gewissen Stellen in südlichen Theilen des Stassfurther Bodens als sogenanntes

6. *Hartes Kalisalz*, weil diese Form desselben wegen des Gehalts an Kieserit der Auflösung in Wasser sehr lange widersteht. — Ueber dem Kieserit findet sich in einer Strecke von 135 Fuss der

7. *Carnallit* $= KCl + 2MgCl + 12\dot{H}$ als Repräsentant der sogenannten *Carnallitregion*, welche das Hangende des ganzen Salzlagers bildet. Die obersten Schichten sind meist ganz rein und wasserhell oder durchscheinend weiss, darunter meistens

8. *Carnallit* durch Eisenglimmer, $\dddot{F}e$, hell oder dunkelroth gefärbt, und ist dieser Carnallit das sogenannte Liegende der Schicht; so wie auch

9. *Carnallit* mit Steinsalz mehr oder weniger durchzogen oder richtiger durchwachsen und mit Gyps oder Eisenoxyd schmutzig röthlich gefärbt. Der Carnallit enthält noch grössere Mengen von Kohlenwasserstoffgasen, wie das Steinsalz und der Sylvin (8 Cub. Centim. auf 2 Pfund), und machen sich dieselben sowohl beim frischen Stosse als auch beim Auflösen in Wasser durch Knistern deutlich bemerkbar. In der Carnallitregion, wiewohl nur in den obersten Schichten, zwischen dem Carnallit und dem Kieserit kommt der

10. *Tachhydrit* $= CaCl + 2MgCl + 12\dot{H}$ in dünnen Lagen, aber nicht häufig vor, der das am leichtesten lösliche und zerfliessliche Salz von allen in dem Steinsalzlager von Stassfurth vorkommenden Salzen ist. Derselbe hat eine honiggelbe Farbe, ist durchscheinend, mit krystallinischem und nach 2 Richtungen spaltbarem Gefüge. Eingeschlossen im Carnallit findet sich der

Stassfurthit $= (\dot{M}g^3\dddot{B}^4)^2 + MgCl$ in Knollen von mikroskopischer Kleinheit bis zur Grösse eines Kinderkopfes. Derselbe ist meist weiss, sehr selten auch durch borsaures Eisenoxyd etwas bräunlich gefärbt. Die Knollen sind entweder derb, oder sie enthalten weissen und rothen Carnallit, sowie auch den Tachhydrit, wo dieser auftritt, eingeschlossen, welcher Einschluss manchmal mit dem Stassfurthit in regelmässigen Schichten abwechselt und demselben beim Durchschnitt ein einer Zwiebel ähnliches, aber hübscher gefärbtes Ansehen verleiht. —

Welche pharmaceutische Bedeutung dieser Stassfurthit erreicht hat, ist im Jahresberichte für 1865 S. 109 mitgetheilt worden. Die früheren Analysen von Heintz, Sievert und Ludwig hatten Resultate ergeben, woraus die Formel seiner Zusammensetzung = $= (\dot{M}g^3\dddot{B}^4)^2 + MgCl + \dot{H}$ gefolgert wurde. Die darauf folgende Analyse von Potyka (Pyggend. Annal. CVII, 433) hatte jedoch schon einen zu geringen Gehalt an Wasser für diese Formel ergeben, und Steinbeck (Pogg. Annal. CXXV, 68) hat jetzt nachgewiesen, dass diesem Mineral gar kein Gehalt an Wasser zukommt, und dass das gefundene Wasser nur anhängendem Chlormagnesium zugehört, dass also das Mineral dieselbe Zusammensetzung wie der

Boracit von Lüneburg und Segeberg $= (\dot{M}g^3\dddot{B}^4)^2 + MgCl$ besitzt —. Ueber dem Kalisalz im Hangenden ist neuerdings am südlichen Ende des Salzlagers der

12. *Kainit* $= (5\dot{M}g\dddot{S} + 4KCl + 15\dot{H}$ aufgefunden worden, welcher deutliche Krystallisation zeigt, farblos, weiss, gelblich grau, auch röthlich-violett gefärbt, und mit Steinsalz mehr oder weniger durch-

wachsen ist. Derselbe muss ebenfalls als eine secundäre Bildung angesehen werden.

Alle diese Mineralkörper sind in schönen Stufen bei Herrn Dr. Horn in Stassfurth (Invalidenstrasse Nr. 66 D.) für 6 Rhlr. zu kaufen. Die in mikroskopischen Krystallen in dem Salzlager vorkommenden Mineralien liefert Derselbe ebenfalls für einen billigen Preis.

d. Pharmacognostische Miscellen.

a. *Chilenische Droguen.* Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen über 56 chilenische Droguen (Jahresb. für 1863 S. 72) hat Schroff (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 380) noch über 43 weitere verschiedene Nachrichten gegeben, welche er auf der Pariser Ausstellung von 1867 zu sehen und zu acquiriren Gelegenheit hatte. Die Republik Chile hatte zwar Proben von 62 Droguen eingesandt, von denen sich aber 19 unter den schon nachgewiesenen befanden, so dass für diese sich anschliessenden Nachrichten nur noch 43 neue übrig blieben. Dieselben waren in der Ausstellung selbst mit ihrem chilesischen Volksnamen bezeichnet, daneben aber auch theilweise zu grösseren Quantitäten in Säcken für eine beliebige Auswahl, so wie auch über alle ein Verzeichniss mit den wissenschaftlichen Namen ihrer Stammpflanzen und anderen Mittheilungen über Gebrauch etc. vorhanden, welche Beigaben auszubeuten der gefällige Custos sehr bereitwillig gestattete. Die Abhandlung gibt zunächst Nachträge zu den früheren Droguen, nämlich zu

1. *Natri.* Betrafen hier die Blätter der Witheringia crispa L'Herit. (Solanum crispum R. & P.), worin *Natrina* und *Guerilina* als organische Basen enthalten zu seyn scheinen.

2. *Panguil* s. *Matico du pays.* Die Blätter von der Buddleia globosa, und Schroff weist nach, dass die im Jahresb. für 1863 S. 73 unter dem Namen *Panno* aufgeführten Blätter und Blüthen nicht dieser Pflanze angehören, sondern von dort wahrscheinlich angebauten Verbascum Thapsus und thapsiforme gewonnen würden.

3. *Quintral de Romero* (Jahresb. für 1863 S. 73) sind, wie jetzt Schroff nachweist, die Blätter von Loranthus tetrandrus R. & P.

4. *Daudal* (das. S. 72). Die sie betreffende Pflanze ist die Flaveria contrayerba Pers. oder Vermifuga corymbosa R. & P. oder Eupatorium chilense Mol.

5. *Doradilla* wird in der neuen Ausstellung der Notochlaena hypoleuca zugeschrieben.

6. *Quilmay* wird in der neuen Ausstellung der Echites chilensis zugesprochen. — Die neuen Artikel sind nun:

1. *Culantrillo.* Betrifft verschiedene chilesische Arten von Adiantum, von denen Gay für Chile Adiantum excisum, glanduli-

ferum, pilosum, chilense, sulphureum, subsulphureum und formosum aufführt.

2. *Pellea* ist die Pellaea andromedifolia Fée.

3. *Lanco* ist Bromus catharticus Vahl.

4. *Calle Calle* oder *Tekel Tekel* ist die Wurzel der Libertia ixioides Spreng. (Sisyrinchium ixioides Forst.)

5. *Gomma de Chagual*, ein Product von der Pourretia lanuginosa oder von der Pourretia coarctata (vergl. S. 170).

6. *Alerce*. Die Rinde und das Harz von der Fitzroya patagonica, einer Cupressinee.

7. *Lolupe* oder *Pingo-Pingo*. Betrifft die Ephedra andina Poepp. (Ephedra americana Bert.).

8. *Corizanto* ist die Chorizanthe pedicularis Benth., eine Polygonee.

9. *Boldo* oder *Boldu*. Die Blätter von der Boldoa fragrans Juss. (Boldoa aromatica? — Ruizia fragrans Pav. Pneumus fragrans Pers.), einer Monimiee.

10. *Laurel*, die Rinde der Laurelia aromatica Spreng. (Pavonia sempervirens Ruiz), einer Atherospermee.

11. *Godocoipu*. Die Stengel und Blätter von Myoschilos oblonga R. & P., einer Santalacee.

12. *Pillu Pillu*. Die Rinde von Daphne Pillu.

13. *Radan* oder *Radal*. Die Rinde von der Lomatia obliqua R. & P., einer Proteacee. Soll ein *Lomacin*, Lomacilo, Gerbsäure etc. enthalten.

14. *Herbe de la Vierge Marie* oder *Oreille de Renard*. Die Wurzel der Aristolochia chilensis.

15. *Chilquilla*. Betrifft die Baccharis confertifolia Colla, einer Synantheree, aus der man, gleichwie von noch mehreren Baccharis-Arten sowohl Harz als auch Wachs gewinnt.

16. *Romerillo del Campo* oder Romero de la tierra ist die Baccharis rosmarinifolia Hook).

17. *Bailahuen* ist die Hoplopappus Bailahuen Gay, eine Synantheree, welche in ihrer Rinde und in den Zweigen viel Harz enthält.

18. *Salvia Macho* ist Eupatorium Macho Colla.

19. *Palo Matu* oder *Fallu* ist die Flotovia acanthoides Less. (Piptocarpha diacanthoides Hook.

20. *Quilmai* die Wurzel von Echites chilensis.

21. *Yerba del incendio*. Betrifft die beiden von Gay mit „erecta“ und „prostrata“ unterschiedenen Varietäten von der Verbena erinoides.

22. *Yerba santa* ist die Stachys albicaulis.

23. *Yerba de santa Maria* ist die Lippa nodiflora.

24. *Verbena* ist die Verbena litoralis.

25. *Latue, Arbol de los Brujos* betrifft Stengelstücke von der Latua venenosa.

26. *Palpi, bois doux* ist die Calceolaria thyrsiflora.

27. *Relbun del monte* ist die Calceolaria arachnoidea.

28. *Canelo* ist die Rinde von Drimys chilensis.
29. *Michai* ist Berberis Darwini.
30. *Pircun*. Die Wurzel von der Anisomeria drastica.
31. *Pacul* oder *Ratania du Chili* betrifft Wurzelstöcke von der Krameria cistoidea.
32. *Naranjillo*. Die Rinde von der Villaresia mucronata.
33. *Pichoa*. Die Wurzel von der Euphorbia chilensis.
34. *Huingan* ist Duvana dependens.
35. *Metrum* ist die Oenothera Berteriana.
36. *Calagula* (?) war die Oenonthera grandiflora.
37. *Tetraloquia* betrifft die Tetraglochin strictum.
38. *Sabinilla* ist Margyricarpus setosus.
39. *Algarobito*. Die Frucht von Balsamocarpon brevifolium.
40. *Orocoipo de la Costa*, 41. *Cardo santa*,
42. Don diego de la noche, 43. Cepa Caballo.
44. Barba silvestre. Orchilla. 45. Triava.
46. Flor de Piedra-Orchilla. 47. Zanten.
48. Yerba de la Oranna. 49. Zarzilla.

Diese letzten 10 Droguen konnten noch nicht auf ihren Ursprung zurückgeführt werden, und die unter 48 angeführte war Schroff auf einem anderen Wege zugegangen.

b. *Brasilianische Droguen*. Davon hat Peckolt (Archiv der Pharmac. CLXV, 46—54 und 245—254) eine grosse Anzahl, wie sie 1861 auf der Industrie-Ausstellung in Rio Janeiro 45 Tage lang zu sehen gewesen sind, unter den brasilianischen Namen und mit einigen Bemerkungen aufgeführt. Bis auf Weiteres muss ich hier darauf hinweisen.

c. *Mexikanische Arzneigewächse*. Ueber mehrere derselben theilt Thomas (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. V, 258) einige Beobachtungen mit, welche eigentlich nichts Neues darbieten.

d. *Gummi- und harzartige Producte von Neuseeland*. Ueber mehrere derselben hat Henkel (N. Jahrbuch d. Pharmac. XXVII, 24) in ähnlicher Art, wie über Harz und Terpenthin im vorigen Jahresberichte S. 161, verschiedene interessante Mittheilungen gemacht, auf die ich aber hier nur hinweisen kann. Eben so hat Henkel (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVII, 276) über die *Vegetabilischen Producte der australischen Inseln* und (ebend. XXVIII, 16) über die *Samen gewisser Gewächse in Indien und anderen Tropenländern* mit Rücksicht auf ihre technische und öconomische Verwendung sehr interessante Nachrichten gegeben, wegen welcher bis auf Weiteres diese Nachweisungen genügen dürften.

e. *Nutzpflanzen der Bijnour-Wälder am Himalajah*. Davon hat Steward (The Technologist, April 1867) eine Reihe von 150 Stück meist technisch nutzbarer Bäume und Sträucher aufgeführt, und ist von Henkel (Buchn. N. Repert. XVI, 46) ein Auszug daraus mitgetheilt worden. Es kommen darunter auch mehrere Arz-

neigewächse vor, z. B. *Acacia arabica*, *Aegle Marmelos* (vergl. S. 155), *Butea frondosa*, *Cannabis sativa Cissampelos Pareira*, *Rottlera tinctoria* etc., aber die Bemerkungen dazu enthalten gerade nichts Neues, worüber hier zu berichten seyn würde.

f. *Ostindische Fettarten*. Oudemans (Journ. für practische Chemie XCIX, 407—421 und C, 409—424) hat von De Vry eine Reihe von 12 Pflanzenfetten mitgetheilt erhalten und dieselben gründlich chemisch studirt. Da es möglich ist, dass dieselben auch einmal nach Europa kommen und hier Verwendung finden könnten, so will ich wenigstens die Namen der Pflanzen anführen, von denen dieselben herstammen: Canarium commune; Cylicdaphne sebifera; Hopea macrophylla, splendida etc.; Nephelium lappaceum; Persea gratissima; Thevetia nercifolia; Cerbera Odollam; Samadera indica; Gossampinus albus; Brucea sumatrana; Calophyllum inophyllum. Diese Fette betreffen meist flüssige Oele, und nur die von der Cylicdaphne sebifera, Hopea-Arten und von Nephelium lappaceum sind starr.

g. *Periandra dulcis* Mart. Die Wurzel dieser brasilianischen Phaseolee, welche unter dem Namen *Alcassuz* in den Provinzen St. Paul, Minas Gereas etc. eben so, wie die Wurzel von Glycyrrhiza glabra gebraucht wird, ist von Peckolt (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 49) genauer beschrieben worden. Derselbe hat der Beschreibung der Pflanze und ihrer Wurzel auch eine chemische Analyse hinzugefügt, bei welcher er in der letzteren nach Procenten fand:

Glycyrrhizin . .	0,250	Amorphen Bitterstoff . . .	0,490
Glucose	0,500	Geschmacklosen Extractivstoff	1,782
Süssen Extractivstoff	2,200	Gyps u. schwefelsaures Kali	0,510
Gelbes Weichharz	0,295	Stärke, Dextrin, äpfels. Kalk }	7,453
Braunes Harz . .	0,598	Weinsäure, Aepfelsäure etc. }	
Wachsartigen Stoff	0,222	Faserstoff u. Feuchtigkeit	85,700

Ob diese dem gewöhnlichen Süssholz sehr ähnliche Wurzel einmal auch bei uns Aufnahme finden wird, muss dahin gestellt bleiben, und bis dahin verweise ich wegen des Weiteren noch auf die Abhandlung.

h. *Jacaranda procera* (Bignonia Copaia). Die 1828 durch Schimmelbusch in Deutschland bekannt gewordenen Blätter dieser brasilianischen Bignoniee, die sogenannten

Folia Carobae scheinen erst in jüngster Zeit unter dem brasilianischen Namen *Caroba* (Caruba, Carobe, Caroube) die Aufmerksamkeit der Aerzte veranlasst zu haben, wie z. B. in Petersburg, von woher der Apotheker Hülsen eine Probe davon an Hager gesandt hat, worüber Derselbe in seiner „Pharmac. Centralhalle VIII, 17“ einige Mittheilungen macht.

Diese Blätter besitzen nach ihm eine verschiedene Grösse, Structur und Form und bekunden dadurch, dass sie von verschiedenen Bignonieen gesammelt werden. In der erhaltenen Probe glaubt er schon 5 ganz verschiedene Blattarten unterscheiden zu

müssen. Die meisten Blätter darunter waren ungestielt, eilanzettförmig oder mehr oder weniger zugespitzt eiförmig, an der Basis schief, auf der Oberseite etwas glänzend und netzadrig, am Rande umgerollt, auf der Unterseite schwach filzig-weichhaarig. Diese Blätter sind ferner etwas lederartig, bräunlichgrün, im Geschmack schwach adstringirend und bitter.

Dagegen sind die Blätter der Jacaranda procera, welche eigentlich verstanden wurde, wenn bisher die Rede von „Folia Carobae“ war, kurzgestielt, länglich und an der Spitze abgestutzt. Diese beiden Blätter-Arten hat Hager durch Holzschnitte versinnlicht. Die übrigen Blätter waren nicht lederartig, einige elliptisch, andere gestielt.

Die früher einmal vorgekommenen Caroba-Blätter sind bekanntlich schon von Buchner untersucht und hat derselbe darin Gerbsäure, Chlorophyll und einen Bitterstoff gefunden.

Hager warnt endlich davor, dass man diese Blätter nicht mit Johannisbrod, und den Pistacien-Galläpfeln (Jahresb. für 1844 S. 58) verwechseln möge, weil diese Substanzen bekanntlich ebenfalls mit *Caroba* oder ähnlichen Namen bezeichnet wurden.

i. ***Brassica oleracea Pompejana.*** Ueber das in dem ***Blumenkohl*** gefundene ***Carviolin*** (Jahresb. für 1866 S. 164) theilt Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmac. XXVII, 197) weitere Erfahrungen mit. Aber da er auch jetzt die Arbeit noch nicht hat vollenden können und eine Fortsetzung derselben verspricht, so will ich ein specielles Referat darüber bis zum Erscheinen dieser Fortsetzung verschieben.

k. ***Bokkennoten*** (Bocknüsse). Unter diesem Namen werden in der holländischen Colonie die steinharten Früchte von (angeblich) einer Palmenart benutzt, während Franzosen sie „*Graine roche*“ nennen. Oudemans (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 299) hat diese Bocknüsse von De Vry mit der Bemerkung erhalten, dass sie einer Cariocas-Art angehörten (in Folge dessen ihr Ursprung also keine Palme, sondern eine Rhizobolee betreffen würde) und hat Derselbe sie dann beschrieben und chemisch untersucht.

Diese Bocknüsse sind etwa hühnereigross, den Pfirsichkernen ähnlich geformt, seitlich mit einer Narbe versehen, besitzen eine etwa 1 Centimeter dicke, feste, harte, zähe und braune Schale und darin einen von einer dünnen dunkelbraunen Hülle umgebenen blanken weissen Kern, der von einer schönen Bocknuss 13,1 Grammen wog, deren Schale ein Gewicht von 57,6 Grammen hatte. Die Kerne enthalten sehr viel Fett, was jedoch nach dem Zerstampfen nicht durch kaltes Pressen daraus gewonnen werden konnte, aber bei +75° erhielt O. daraus 47 und durch Ausziehen mit Aether sogar 60 Procent Fett. Das durch Pressen erhaltene Fett war weich, schmolz bei +31°,27, war dann wasserhell, so rein und angenehm von Geschmack, dass es den feinsten Sorten des Olivenöls nicht nachsteht. Die chemische Prüfung wies aus, dass es eine

Mischung von Trielain ($C^6H^{10}O^3+3C^{36}H^{66}O^3$) und Palmitin ($C^6H^{10}O^3+3C^{32}H^{62}O^3$) ist.

l. *Cera japanica.* Das wegen seiner Substitution und Verfälschung des Bienenwachses schon so viele Sorge veranlasste *japanische Wachs* soll nach Wimmel (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 350) selbst verfälscht vorkommen, und zwar mit 15 bis 30 Procent Wasser, welches man geschickt hineinzuarbeiten gelernt hat. Dieses wasserhaltige Wachs ist jedoch mattweiss, spröde, leicht zerreiblich, und theilt sich beim Schmelzen in Wachs und das Wasser. Es muss daher ein besonderer und noch unbekannter Handgriff angewandt werden, um dem Wachse vor dem Ausgiessen in Formen eine so grosse Menge von Wasser zu incorporiren.

m. *Akazga Ordeal* (Boundu, Icaja, Quai) betrifft die von Zweigen befreiten, $1/4$ bis 1 Zoll dicken und gewöhnlich noch mit den Wurzeln zusammenhängenden Stengel einer auf der westafrikanischen Küste wachsenden und botanisch noch unbestimmten Pflanze, welche den strychninhaltigen Vegetabilien sehr ähnlich und sehr giftig wirken, welche ferner ähnlich wie Calabarbohnen zu Gottes-Urtheilen etc. angewendet werden, und worin Fraser (Brit. and foreign med.-chir. Rev. LXXIX, 210) eine dem Strychnin ähnliche, aber davon bestimmt verschiedene Base gefunden hat, welche er

Akazgin nennt. Wegen der weiteren Beschreibung etc. der Drogue selbst und dieses Akazgins verweise ich bis auf Weiteres auf die Abhandlung und auch auf die pharmacologischen Nachrichten darüber unter dem Namen

Boundou von Pecholier & Saintpierre in dem Journal de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. V, 55.

II. Pharmacie.

a. Allgemeine Verhältnisse.

Löslichkeit einiger Salze in Glycerin. Die Löslichkeit von Borax, kohlensaurem Kali, Kali-Salpeter und von schwefelsaurem Kali ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XVI, 557) genauer untersucht worden, und hat er gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung bedarf 1 Theil

Borax	14,7	Theile Glycerin
Kohlensaures Kali .	13,5	„ „
Salpetersaures Kali	10	„ „
Schwefelsaures Kali	76	„ „

Die Prüfung geschah in der Weise, dass Vogel ein reines, völlig farbloses Glycerin von 1,225 specifischem Gewicht anwandte, die pulverisirten Salze im Ueberschuss hineinschüttete, das Gefäss verschloss, bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Durchschütteln einige Tage lang stehen liess, die dann in der Ruhe klar gewordene Lösung abgoss und durch ihr specifisches Gewicht auf den aufgelösten Gehalt an jenen Salzen in Procenten untersuchte, den er nach der folgenden Gleichung berechnete

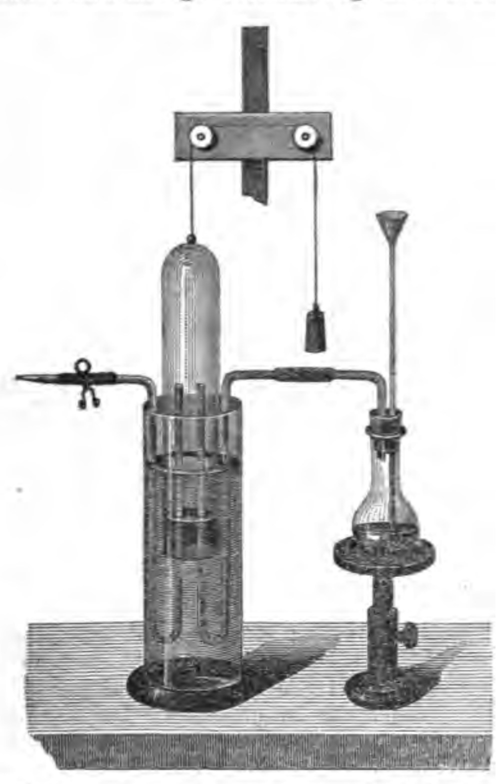
$$x = \frac{100 \quad b \quad (c - a)}{c \quad (b - a)},$$

worin a das specifische Gewicht des Glycerins, b das des Salzes und c das der Lösung betrifft.

b. Apparate und Geräthschaften.

Marsh'scher Apparat. Um beim Gebrauch dieses Apparats die zur Hervorbringung von Arsenik- (also auch Antimon-)Flecken dienende Flamme gehörig reguliren und namentlich dieselbe von Vorn herein, wo sie am meisten Arsenikwasserstoff mitführt, etwa 1/2 Zoll lang, in welcher Ausdehnung die besten Flecke damit erzielt werden können, zu bekommen und zu erhalten, was bei der gewöhnlichen Einrichtung des Apparats kaum zu erreichen ist, hat

Mohr (Zeitschrift für analyt. Chem. V, 299) eine wie es scheint sehr zweckmässige Veränderung in der Construction desselben ermittelt und empfohlen, welche darin besteht, dass darin ein kleiner Gasometer angebracht wird, der nöthigen Falls aus einer weiten Glasröhre hergestellt werden kann. Eine cylindrische Röhre mit Knopf von 1 bis 1½ Zoll Durchmesser und ein entsprechendes Becherglas können nach Anleitung der nebenstehenden Figur leicht dazu verwendet werden. Das Gasometer wird von einem Gegengewichte, welches über 2 Rollen an einem beliebigen, in der Zeichnung nur angedeuteten Gestelle sich bewegt, gerade geführt. Das Gegengewicht ist so leicht, dass das Gasometer noch einen inneren Ueberdruck von etwa 1 bis 1½ Zoll Wasser hat. Zu diesem Zwecke ist es gut, wenn das Gasometer aus etwas starkem Glas besteht, oder es wird am Boden mit einem Bleiring beschwert. Die Entwickelungsflasche ist absichtlich sehr klein genommen, um nicht mit einer zu grossen Zinkfläche zu wirken. Man bringt das Zink und die Schwefelsäure hinein und lässt das Gasometer zum Probe-Versuch einmal halb aufsteigen. Sodann öffnet man den Hahn, zündet das Gas an und macht zunächst die Probe wie gewöhnlich auf Abwesenheit von Arsenik. Nun giesst man die auf Arsenik zu prüfende Flüssigkeit hinein, lässt das Gasometer wieder aufsteigen und macht die entscheidenden Versuche mit der Flamme. Die Entwickelung des Gases geht dann ruhig weiter. Dabei verliert man keine Spur Gas, dasselbe wird durch Abkühlung von allem überschüssigen Wasser befreit, die Flamme verlöscht niemals, bleibt immer gleich gross und gibt schöne Flecke.

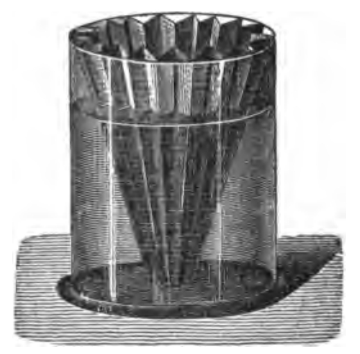


Die Rollen für die Schnur müssen leicht und sicher gehen, damit kein ruckweises Sinken des Gasometers stattfinden kann. Statt des Quetschhahns ist ein gläserner Hahn sehr zu empfeh-

len, weil dieser die Hand frei macht; hat man diesen nicht, so klemmt man den Quetschhahn mit einem Holzkeilchen auf. Die Menge von Zink muss der Probeflüssigkeit entsprechen, immer aber viel kleiner seyn, wie bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Wie die in dem Condensationsrohre an einem Marsh'schen Apparate hervorgebrachten Absätze von Arsenik (Arsenikspiegel) an ungleichen Stellen ungleich aussehen können, und wie diese gewiss von Allen häufig genug beobachtete Verschiedenheiten zu beurtheilen sind, werde ich weiter unten nach Bettendorff im Artikel „Arsenicum" vorlegen.

Dialysator. Für die Ausführung der sogenannten Dialyse (Jahresb. für 1862 S. 100) hat Mohr (Zeitschrift für analyt. Chem. V, 301) eine so einfache und zweckmässige Vorrichtung angegeben, dass diese Operation von nun an häufiger und mit unerwarteten Resultaten angewandt werden wird, wie schon weiter unten das „Ferrum oxydatum" den schönsten Beleg dafür gibt. Durch den nebenstehenden Holzschnitt wird die Vorrichtung leicht aufzufassen seyn. Sie besteht in einem einfachen Sternfilter aus starkem Pergamentpapier. Man feuchtet das Papier auf beiden Seiten mittelst eines Schwammes leicht an, so dass es biegsam werde, und bereitet daraus ein Sternfilter nach den Regeln der Kunst, wobei man nur zu beachten hat, dass die in die Spitze auslaufenden Falten nicht so scharf eingepfalzt werden, dass das Papier dort durchbreche.



Das Filtrum stelle man in ein geradwandiges Becherglas von gleicher Höhe und fülle beide Flüssigkeiten fast gleichzeitig ein, indem man mit dem äusseren Wasser anfängt. Das Filtrum biegt sich nur wenig ein, wenn es aus starkem Papier besteht. Die erste dialysirte Flüssigkeit kann man mit einer Pipette oder einem kleinen Glasheber abziehen und das äussere Wasser erneuern.

Wegen der Falten hat kein anderer dialytischer Apparat eine so grosse wirksame Fläche in einem so kleinen Raum, wie dieser, und man kann das Filtrum nach beendigter Dialyse mit seinem Inhalt aus dem Becherglase herausheben.

Dampferzeuger. Unter diesem Namen beschreibt Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 257—264) einen Apparat, welchen er selbst construirt und bei der Anwendung so practisch befunden hat, dass er ihn für das pharmaceutische Laboratorium, namentlich zur Bereitung des Bittermandelwassers durch Dampfdestillation empfiehlt. Ich muss darauf hinweisen, weil die nöthige ausführliche Beschreibung und Zeichnung hier zu viel Platz und Kosten in Anspruch nehmen würde.

Gewichte. Eine eben so wichtige als denkwürdige Begebenheit in der pharmaceutischen und medicinischen Praxis ist offenbar der Wechsel des von jeher für das Verordnen und Dispensiren der Arzneimittel gebräuchlich gewesenen Nürnberger Medicinalgewichts gegen das Französische Grammengewicht vom 1. Januar 1868 an, welcher zuerst durch ein Königliches Gesetz vom 30. März 1867 für die Preussische Monarchie auf jenen Termin anbefohlen worden ist, worauf dann auch rasch mehrere andere, *aber leider noch nicht alle* deutschen Regierungen mit gleichen Befehlen gefolgt sind, und wenn ich hier diesen bedeutungsvollen Wechsel zur Sprache bringe, so geschieht dies nicht, um etwas Neues zu verkünden, indem gegen die Zeit, wo dieser Bericht ausgegeben werden kann, schon alles darauf Bezügliche nach allen Seiten hin besprochen, bekannt und die Anwendung des Grammengewichts schon im vollen Gange seyn wird, sondern ich habe nur geglaubt, dass diesem Epoche machenden Wechsel auch hier kurz gedacht werden müsse. Dabei glaube ich noch daran erinnern zu sollen, dass das bisherige Nürnberger Medicinalgewicht in fast allen deutschen Ländern keine völlig gleiche Bedeutung hatte, dass also die Umrechnung desselben auf Grammengewicht nach demselben auch entsprechend verschieden ausgeführt werden muss, und um dieses leicht und völlig richtig auszuführen, so bieten die im Jahresberichte für 1862 S. 1 unter 3 und 4 angeführten Werke von Strumpf wohl die besten und ausführlichsten Hülfsmittel dazu dar. Man kann sich daraus auch einen kurzen Auszug machen, nach welchem die Zwischenwerthe leicht abzuschätzen sind. Daher bringe ich diese wohl unentbehrlichen Werke hier wieder in Erinnerung. An sie reiht sich auch der sehr practisch verfasste und S. 1 in der Literatur unter Nr. 11 aufgeführte „Rechenknecht" von Med.-R. Schacht.

Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 114 und 237) hat ferner Vorschläge über die Form etc. der in die Apotheken einzuführenden Grammengewichtsstücke gemacht, welche ganz zweckmässig erscheinen. Inzwischen handelt es sich dabei so ganz um die Vorschriften, welche regierungsseitig darüber gemacht werden, und weise ich daher hier darauf hin, eben so auch auf seine Missbilligung der Form, welche die Gewichtsstücke gesetzlich haben sollen (am angef. O. S. 417).

Ueber die Einführung des Grammengewichts hat auch Phöbus (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 589) in Rücksicht auf Form und Handhabung der Gewichtsstücke etc. verschiedene Bemerkungen und Ansichten vorgelegt.

c. Pharmacie der unorganischen Körper.

1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oxygenium. Sauerstoff.

In Betreff der Bereitung des *Sauerstoffgases* aus Braunstein hat Carlevaris (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 108) es

zweckmässig befunden, wenn man demselben vor dem Glühen reichlich Quarzsand zusetzt. Vermischt man nämlich z. B. 100 Grammen eines Braunsteins von 75 Procent Superoxydgehalt mit 400 Grammen Sand, so soll man durch angemessenes Glühen daraus 7 Liter Sauerstoffgas erhalten, mithin die Hälfte aus dem Superoxyd des Braunsteins, während kieselsaures Manganoxydul als Rückstand verbleibt.

Hydrogenium. Wasserstoff.

Aqua destillata. Die Ursache der so häufig schon gemachten und besprochenen Erfahrung, dass Blei von destillirtem und dann als rein angesehenen Wasser angegriffen und selbst etwas aufgelöst werde, glaubt Böttger (Buchn. N. Repert. XVI, 630) in einem Gehalt an kohlensaurem Ammoniak erkannt zu haben. In jedem aus den verschiedensten Bezugsquellen bezogenen und von ihm untersuchten Wasser vermochte er auf die Weise einen geringen Gehalt an Ammoniak nachzuweisen, dass er etwa 40 Cub. Cent. des Wassers mit 5 Tropfen einer Lösung von Quecksilberchlorid in 30 Theilen Wasser und darauf mit 5 Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali in 50 Theilen Wasser vermischte und dadurch augenblicklich eine weisse Trübung bekam, die aber nicht mehr hervorzubringen war, wenn dasselbe Wasser mit etwas Schwefelsäure versetzt nochmals sorgfältig destillirt worden war. War ferner das destillirte Wasser, welches die Reaction auf kohlensaures Ammoniak gegeben hatte, eine Stunde lang im heftigsten Sieden erhalten worden und dann in einem verschlossenen Gefässe erkalten gelassen, so zeigte es zwar doch noch eine Reaction auf Ammoniak, aber es übte dann auf Bleifolie keine Wirkung mehr aus, welche sich aber bei demselben, nicht ausgekochten Wasser schon nach wenig Minuten einzustellen pflegte.

Böttger verlangt zu solchen Versuchen durchaus chemisch reines Blei, weil ein auch nur wenig Zinn enthaltendes Blei in gewöhnlichem destillirten Wasser nicht angegriffen werde.

Es sieht demnach aus, wie wenn das kohlensaure Ammoniak nur die Aufnahme des Sauerstoffs von Wasser befördere und dann das entstehende Oxyd insoweit löse als es vermag, und im Uebrigen ausscheiden lasse.

Sulphur. Schwefel.

Sulphur praecipitatum. Von der *Schwefelmilch* hatte Spirgatis (Buchn. N. Repert. XVI, 311) einige Pfunde aus einer grösseren Droguenhandlung bezogen, welche in der Magnesia carbonica ähnlichen quadratischen Stücken conglomerirt ankam, aber sonst ein gutes Ansehen hatte, wiewohl sie etwas gelber zu seyn schien, wie gewöhnlich. Da er dieselbe zu einem wissenschaftlichen Zwecke verwenden wollte, so unterwarf er sie einer Prüfung und fand nun zu seiner Ueberraschung, dass sie mit 50,84 Procent wasserfreien

Gyps verfälscht worden war, den sie beim Verflüchtigen zurückliess. Dieser Gyps ist aber wahrscheinlich als wasserhaltiger hineingebracht worden, und dann beträgt er, wie Buchner in einer angehängten Notiz ganz richtig berechnet hinzufügt, sogar 64,3 Proc.!

Ausserdem enthielt diese Schwefelmilch 0,1 Procent arseniger Säure, welche Spirgatis mit Wasser daraus ausziehen konnte, und dass dieselbe nicht in Gestalt von Schwefelarsenik darin enthalten war, zeigte sich noch dadurch, dass Spirgatis aus einem mit der Schwefelmilch geschüttelten Ammoniakliquor durch Salzsäure keinen Schwefelarsenik ausgefällt bekam. Aus diesen und anderen Verhältnissen folgert Spirgatis wohl ganz richtig, dass diese Schwefelmilch wahrscheinlich durch Behandeln von Schwefel mit Kalkmilch und Ausfällen mit einer arsenikhaltigen Schwefelsäure bereitet worden sey.

Mit Gyps ist die Schwefelmilch früher häufig genug, wenn auch nicht so stark, verfälscht vorgekommen, aber in der letzten Zeit nicht mehr, und fordert obige Nachweisung zur verschärften Controle auf.

Diese Schwefelmilch wollte Spirgatis zu einem wissenschaftlichen Zweck aus dem Grunde verwenden, weil er in jedem

Sulphur citrinum und *Sulphur sublimatum* (Flores Sulphuris) des jetzigen Handels etwas *Sand* gefunden hatte, der bei diesen beiden Schwefelformen auch alle Beachtung verdient.

Acidum sulphuricum. Die *Schwefelsäure* kann man, wie Skey (Chem. News XIV, 217) gefunden hat, durch Schütteln mit frisch ausgeglühter Holzkohle völlig von Säurestufen des Stickstoffs befreien, aber nur, wenn die Säure verdünnt worden ist, und dann schon nach einigen Minuten langem Schütteln. Dagegen kann man damit bei der concentrirten Säure nichts ausrichten.

Wie stark die *Schwefelsäure* bekanntlich auch ist und wie scharf begrenzt und stabil die

Schwefelsauren Salze von Alkalien, alkalischen Erden etc. sich auch zeigen, so kann man doch wie Boussingault (Compt. rend. LXIV, 1159) mit Versuchen nachgewiesen hat, die Schwefelsäure daraus durch eine, je nach der Base ungleich hohe Temperatur mehr oder weniger und selbst ganz austreiben.

So gibt der *schwefelsaure Kalk* die Schwefelsäure in einer nicht viel höheren Temperatur schon ab, als in welcher kohlensaurer Kalk seine Kohlensäure verliert; rascher bei der Temperatur, welche zum Aufschliessen von Silicaten mit kohlensaurem Kalk erforderlich ist, und bei der Schmelzhitze des Eisens hat man schon nach 20 Minuten reinen Kalk übrig.

Die *schwefelsaure Talkerde* verhält sich ungefähr eben so, wie die schwefelsaure Kalkerde.

Die *schwefelsaure Strontianerde* verhält sich bei der Schmelzhitze des Eisens wie die schwefelsaure Kalkerde, aber es verflüchtigt sich dabei auch etwas Strontianerde.

Die *schwefelsaure Baryterde* gibt dagegen bei der Schmelzhitze des Eisens noch nicht alle Schwefelsäure ab, während sie im

Schloesing'schen Apparate schon nach 20 bis 30 Minuten völlig schwefelsäurefreier Aetzbaryt geworden ist, von dem sich auch etwas mit verflüchtigt hat.

Das *schwefelsaure Bleioxyd* gibt im Gasgebläse schon weit unter der Schmelzhitze alle Schwefelsäure ab.

Die *schwefelsauren Salze der Alkalien* verflüchtigen sich schon beim Beginn der Weissglühhitze als solche, ohne dass eine Spaltung vorher sicher erkannt werden kann; erhitzt man sie aber etwas schwächer, so zeigt sich der Rückstand nach einer gewissen Zeit doch sehr alkalisch.

Es ist klar, dass dieses Verhalten sehr zu berücksichtigen ist, wenn man die schwefelsauren Salze zu Bestimmungen anwenden will und sie dazu vor dem Wägen durch Hitze entwässert.

Wahrscheinlich dürfte sich die Schwefelsäure vorher in schweflige Säure und Sauerstoff spalten, wie sie es bekanntlich auch für sich in einer gewissen höheren Temperatur thut.

Aqua hydrosulphurata. Zur Abhülfe der bekannten unangenehmen Eigenschaft des mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Wassers, dass es begierig Sauerstoff absorbirt, welcher den Schwefelwasserstoff darin in Wasser und abgeschiedenen Schwefel verwandelt und dadurch das so viel gebräuchliche wichtige Reagens allmälig unwirksamer und zuletzt ganz unbrauchbar macht, hat Lepage (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. V, 256) das Glycerin sehr geeignet befunden, und am zweckmässigsten soll es seyn, wenn man reines Wasser und Glycerin zu gleichen Gewichtstheilen vermischt und die Flüssigkeit in gewöhnlicher Weise mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas sättigt, und er verlangt dabei ganz bestimmt, dass das dazu verwendete Glycerin völlig chemisch rein sey.

Ein so verdünntes Glycerin absorbirt wohl etwa $^3/_5$ weniger Schwefelwasserstoff, aber man soll den Vortheil haben, dass der Schwefelwasserstoff darin jene Veränderung durch Sauerstoff in dem Glase, woraus man Gebrauch davon macht, nur höchst langsam erfährt. Lepage glaubt daher, dass das Glycerin auch das so leichte Verderben von Ammoniumsulfhydrat zu verhindern oder zu verzögern fähig seyn werde.

Ungeachtet der bemerkten Vortheile glaube ich doch nicht, dass man diese Beobachtung häufig benutzen wird.

Phosphorus. Phosphor.

Dass der *Phosphor* krystallisiren kann, ist lange bekannt gewesen, aber Jeder, welcher die bisher zum Krystallisiren desselben angegebenen Methoden, sey es durch Schmelzen und langsames Erkaltenlassen, sey es durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff etc. und Verdunstenlassen, versucht hat, wird die Erfahrung gemacht haben, dass sie alle nur schwierig ausführbar und dennoch darin mangelhaft sind, dass man verhältnissmässig nur wenige und sehr kleine Krystalle bekommt. Blondlot (Journ. de Pharmac. et de

Ch. 4 Ser. IV, 321) hat nun ein Verfahren gefunden, nach welchem man immer sicher viele und grössere Krystalle von dem Phosphor erzielen kann, und Vogel (Buchn. N. Repert. XVI, 68) hat dasselbe bei einer Nachprüfung richtig befunden.

Man schmilzt ein etwa 1 Fuss langes Glasrohr, welches einen inneren Durchmesser von 1/2 bis 3/4 Zoll hat, unten zu, bringt eine mit Löschpapier gut abgetrocknete Stange Phosphor hinein, und zieht das obere Ende der Röhre dünn aus und schmilzt nun auch dieses dünnere Ende zu. Das Rohr füllt sich dann in bekannter Art mit weissen Dämpfen und wenn diese in Folge des Verbrauchs des Sauerstoffs in der Röhre nicht mehr sichtbar sind, taucht man das Rohr in erhitztes Wasser, was nicht, wie Blondlot verlangt, +100° zu haben, sondern nur etwas heisser zu seyn braucht, als worin der Phosphor schmilzt, was nach Vogel bei +41° C. stattfindet. Ist der Phosphor dann völlig flüssig darin geworden, so zieht man das Rohr aus dem Wasser und stellt es senkrecht ruhig. Nach einigen Stunden, oft auch erst nach längerer Zeit bemerkt man dann nahe über dem Phosphor ein gruppenweises Auftreten von hellgelben, glänzenden und sternförmigen Phosphorkrystallen, deren Bildung auch nach 24 Stunden, wo der Phosphor längst erstarrt ist, noch fortschreitet, woraus folgt, dass der Phosphor selbst bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen kann, wobei aber die durch die Wegnahme des Sauerstoffs entstandene verdünnte Luft das Ihrige mit beitragen dürfte, indem von der miteingeschlossenen Luft nur noch das Stickgas übrig ist.

Die Operation braucht nicht, wie Blondlot anräth, im Dunklen ausgeführt zu werden, um die Bildung von rothem Phosphor zu verhindern, denn Vogel hat die Krystalle mehrere Tage lang unverändert erhalten, ohne besondere Vorkehrungen zum Abhalten des Lichts. Wurde aber das Glasrohr mit den Krystallen am Fenster aufbewahrt, so fingen dieselben nach einiger Zeit an, roth zu werden, aber damit auch zu einem röthlichen Liquidum zu schmelzen.

Acidum phosphoricum. Die Bereitung der *Phosphorsäure* aus Phosphor mit Salpetersäure ist von Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 147) wiederholt ausgeführt worden, um dabei gewisse, darüber von mehreren Schriftstellern und Pharmacopoeen gemachte und ihm noch fraglich erscheinende Angaben, Rathschläge und Forderungen zu prüfen und deren Bedeutung richtig beurtheilen zu lernen.

Zunächst erinnert er an das Verhältniss von 12 Theilen Salpetersäure von 1,18 bis 1,20 specif. Gewicht zur Oxydation von 1 Theil Phosphor, wie solches die Pharm. Boruss., Germ., Helvet. etc. vorschreiben, und findet, ohne den Sachverhalt weder theoretisch noch praktisch zu prüfen, dass die geforderte Menge der Säure beinahe um 1/3 diejenige Quantität derselben übersteige, welche das 1 Theil des Phosphors zur Oxydation in Phosphorsäure bedürfe. Diese Behauptung ist aber gewiss unrichtig, denn wollte man hier auch die einfachste Reaction:

$$\left.\begin{matrix}3P \\ 5NO^5\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}5NO^2 \\ 3PO^5\end{matrix}\right.$$

zur Geltung bringen, so würde das 1 Theil Phosphor nach Rechnung 11,5 Theile von der Säure = 1,18 und 10,45 Theile von der Säure = 1,20 verlangen, und wie wenig diese beiden theoretischen Mengen nur von 12 Theilen entfernt sind, liegt damit klar vor Augen, keineswegs aber um nahe 1/3, und nur in dem Falle, wo man annehmen wollte, dass der Phosphor die Salpetersäure unter günstigen Verhältnissen nicht zu Stickoxyd = NO^2, sondern zu Stickoxydul = NO reducire, die 5 Atome Salpetersäure also nicht 3 sondern 4 Aequivalente Phosphor zu Phosphorsäure oxydiren könnten (Jahresb. für 1849 S. 90), würde das 1 Theil Phosphor 8,6 Theile von der Säure = 1,18 und 7,83 Theile von der Säure = 1,20 erfordern, welche Theile also ungefähr der Angabe von Rieckher entsprechen. Aber für diese Reaction liegt kein thatsächlicher Nachweis vor, und alle, welche Phosphorsäure darstellten, haben dabei gewiss nur Stickoxydgas weggehen gesehen. Inzwischen erscheint diese letztere Reaction dabei, wenn auch nur theilweise, doch nicht unmöglich und daher einer genaueren Erforschung wohl werth, weil man mit der die theoretische Menge wenig überschreitenden Quantität von Salpetersäure, wenn damit die Oxydation in gelinder Wärme sehr langsam getrieben und die dabei unverändert abdestillirende Säure häufig zurückgegossen wurde, eine Phosphorsäure erhalten hat, aus welcher beim Einkochen immer noch eine nicht unbedeutende Menge von Salpetersäure wegging, aber wahrscheinlicher ist doch wohl die Annahme, dass das bei der Oxydation fortwährend weggehende NO^2 sich mit dem Sauerstoff der Luft in NO^4 und diese wiederum mit dem Wasser in der Vorlage in NO^2 und NO^5 verwandelt, und dass daher das Reductionsproduct NO^2 als Salpetersäure durch das Zurückgiessen wenigstens partiell, aber doch einen etwaigen Mangel reichlich ergänzend und wie ein Zusatz von neuer Säure immer wieder hinzukommt (Jahresb. für 1860 S. 96). Bei der gewöhnlichen Leitung der Oxydation, wo dieselbe in höherer Temperatur und durch diese selbst sehr stürmisch getrieben wurde, wo das NO^2 reichlicher in die Luft ging, und wo selbst auch die weggehende Salpetersäure nicht aufgefangen und zurückgegossen wurde etc., treten dagegen andere Verhältnisse hinzu, und man hat als Folge derselben in dem rückständigen Liquidum ausser der Phosphorsäure auch noch mehr oder weniger phosphorige Säure gefunden (Jahresb. für 1847 S. 134), weshalb auch die Pharm. Hann. vorsorglich fordert, dass man dasselbe vor dem Verdunsten noch mit einer zur weiteren Oxydation derselben nöthigen Menge von Salpetersäure versetzen soll, und bei dieser Oxydation hat man selbst die Beobachtung gemacht, dass die phosphorige Säure die noch nöthigen 2 Atome Sauerstoff aus 2 Atomen Salpetersäure entnimmt und diese also nur zu NO^4 reducirt (Jahresb. für 1845 S. 89), wie solches die dunkelrothe Farbe ausweist, welche die dabei aus der Flüssigkeit hervortretenden Gasblasen schon vor dem Zerplatzen besitzen. Dergleichen Erfahrungen führ-

ten dann auch zu der Annahme, dass der Oxydationsprocess des Phosphors 2 Pausen habe, deren erste in der Verwandlung von P mit NO^5 in NO^2 und PO^3 und die darauf folgende zweite in der Umsetzung der PO^3 mit $2NO^5$ zu PO^5 und $2NO^4$ bestehe, ein jedes Aequivalent Phosphor somit 3 Atome Salpetersäure, oder 1 Theil des ersteren nach einer theorethischen Berechnung wenigstens 18,6 Theile der letzteren von 1,20 spec. Gewicht erfordere (Jahresb. für 1847 S. 135), und die von den Pharmacopoeen vorgeschriebene Menge (12 Theile) der Säure von 1,18 bis 1,20 daher nicht ausreichend sey. Aus allen diesen Erörterungen folgt mithin, dass zur Vorlage einer vollständigen Theorie über die Reaction zwischen Phosphor und Salpetersäure unter *verschiedenen Umständen* noch mehrere genaue Versuche und Beobachtungen erforderlich sind.

Was Rieckher darauf über die practische Ausführung der Operation vorträgt, kann ich als bekannt voraussetzen. Niemand wird sie in anderer Art mehr ausführen, als in einer Retorte mit Vorlage (sei es nun, dass man die ganze zu behandelnde Menge von Phosphor und Salpetersäure auf einmal hineinbringt, oder den ersteren portionsweise durch den Tubus in die erhitzte Säure wirft, in welchem letzteren Falle man bekanntlich ohne Gefahr eine stärkere Säure, am besten von 1,25 spec. Gewicht, anwenden und damit die Oxydation in kürzerer Zeit vollenden kann), weil ja bei der Reaction nicht bloss unveränderte Salpetersäure, sondern auch phosphorige Säure und unoxydirter Phosphor weggehen, und zwar um so reichlicher, je stürmischer die Oxydation betrieben wird, welche sämmtlich sich in der Vorlage condensiren und dadurch, dass man sie in die Retorte wieder zurückbringt, nicht verloren gehen. Rieckher empfiehlt, den Phosphor und die Säure von 1,18 bis 1,20 spec. Gewicht auf einmal in die Retorte zu bringen, diese 5 bis 6 Stunden lang der Erhitzung in einem Wasserbade auszusetzen, worauf sich noch etwas unoxydirter Phosphor in dem Liquidum der Retorte zeigt, dann das dabei übergegangene Destillat aus der Vorlage wieder dazu zu giessen und die Retorte zur Vollendung der Oxydation nun in einem Sandbade ebenfalls noch 5 bis 6 Stunden zu erhitzen.

Was die Befreiung der erhaltenen Phosphorsäure von überschüssiger Salpetersäure anbetrifft, so hat Rieckher bei seinen Versuchen gefunden, dass sie nach einem Einkochen der Säure von allemal 1 Theil Phosphor auf 3 Theile noch nicht völlig erreicht worden ist, sondern dass man zur völligen Entfernung der Salpetersäure das Einkochen bis auf 2½ Theil (von 1 Theil Phosphor) fortsetzen müsse. Will man die Phosphorsäure nicht wägen, so kann dieser Punkt viel einfacher auch mit einem Thermometer erkannt werden, indem dieser dann in der heissen syrupförmigen Säure +212° C. zeigt, und Rieckher hat durch specielle Versuche nachgewiesen, dass bei dem Einkochen bis zu dem Punkte, wo das Thermometer darin auf +212° gestiegen, aus der hier verlangten ᶜPhosphorsäure noch keine Spur von ᵇPhosphorsäure entstanden ist, wie solches von Duflos in seinem „Chemischen Apotheker-

buch“ und in seiner „Prüfung chemischer Arzneimittel“ behauptet worden ist.

Daran schliesst Rieckher ferner einige Bemerkungen über die Abscheidung des Arseniks aus der nun von der Salpetersäure befreiten Phosphorsäure. Seiner Ansicht nach kömmt es zwar auf Eins hinaus, ob man die gehörig abgedunstete Säure von allemal 1 Theil Phosphor in 12 Theilen Schwefelwasserstoff auflöst oder statt dessen mit Wasser verdünnt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas sättigt, und in beiden Fällen wenigstens 5 Tage lang stehen lässt, bis sich alles Arsenik als Schwefelarsenik abgeschieden hat etc., inzwischen hält er es doch für practischer, das letztere Verfahren zu wählen und dabei die bekannte Bildung und Ausscheidung des Schwefelarseniks (Jahresb. für 1847 S. 135) durch Erwärmen der Flüssigkeit zu befördern. Hier kommt jedoch alles darauf an, wie viel Arsenik vorhanden; ist er so gering, dass er durch den Schwefelwasserstoff des zum Auflösen angewandten Aqua hydrosulphurata völlig ausgeschieden werden kann, so ist mit einer solchen Behandlung, wie sie die Ph. Bor., Ph. Germ. etc. vorschreiben, völlig genügt; ist sie aber grösser, wie wohl nicht selten, was jedesmal nach dem mehrtägigen Stehen nothwendig geprüft werden muss, so hat man damit nicht viel gewonnen, indem man die Flüssigkeit doch noch mit Schwefelwasserstoff sättigen und wieder stehen lassen muss. Ein solches Nachsättigen kann ja selbst auch bei dem zweiten Verfahren erforderlich werden.

Als unsicher bezeichnet dagegen Rieckher die von Duflos in der 3ten Auflage seiner „Prüfung chemischer Arzneimittel“ empfohlene Abscheidung des Arseniks in metallischem Zustande durch phosphorige Säure, wie solche, je nachdem darin Arseniksäure $=AsO^5$ oder arsenige Säure $=AsO^3$ oder beide zugleich enthalten sind, nach den folgenden Gleichungen

$$\left.\begin{matrix}5PO^3\\2AsO^5\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}5PO^5\\2As\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}3PO^3\\2AsO^3\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}3PO^5\\2As\end{matrix}\right.$$

vor sich geht. Man soll nämlich allemal 1 Theil Phosphor in 12 Theilen Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht durch gelindes Erwärmen auf einem Sandbade auflösen lassen, bis sich eine an phosphoriger Säure reiche Lösung von Phosphorsäure gebildet hat (welche dann auch noch mehr oder weniger unveränderte Salpetersäure enthält), dieselbe von dem jetzt noch ungelösten Phosphor abgiessen und nun über freiem Feuer einkochen, wobei dann ein Zeitpunkt eintritt, in welchem 1 Theil der phosphorigen Säure durch die vorhandene Salpetersäure unter Entwickelung von rothen Dämpfen (NO^4) zu Phosphorsäure oxydirt wird, und darauf ein anderer, in welchem sich die noch übrige phosphorige Säure auf Kosten der Arsenik- oder arsenigen Säure ebenfalls zu Phosphorsäure oxydirt mit Ausscheidung von metallischem Arsenik als grauschwarzes Pulver. Eine solche Ausscheidung von Arsenik hat schon Martius (Jahresb. für 1862 S. 105) beobachtet. Ob sie aber genügt, hängt, wie Rieckher richtig bemerkt, ganz davon ab, dass die Salpetersäure noch so viel phosphorige Säure übrig gelassen hatte, als

das vorhandene Arsenik zur Reduction und Ausscheidung bedurfte, denn sonst würde man doch mit Schwefelwasserstoff noch nachhelfen müssen, und betrüge sie mehr, so würde man die von dem Arsenik abfiltrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure noch gehörig nachzuoxydiren haben, wozu man die bei dem Lösen des Phosphors übergegangene und aufgefangene Säure verwenden kann, welche anderenfalls verloren geht. Dass das Verfahren ausserdem unsicher ist, zeigt Rieckher mit 3 Bereitungsversuchen, bei deren jedem er etwa $4^{2}/_{3}$ Unzen arsenikhaltigen Phosphor in Salpetersäure auflöste und die Lösung verdunstete, wobei er aber keine Abscheidung des Arseniks hervorbringen konnte, auch nicht, wenn er noch etwas arsenige Säure zusetzte. Inzwischen hatte er dabei den Phosphor vollständig in Lösung gebracht und mochte daher die Lösung wohl keine hinreichende Menge von phosphoriger Säure mehr enthalten haben. Duflos Verfahren gelingt also nur, wenn die oben erwähnten Bedingungen richtig vorliegen, dagegen nicht unter allen Verhältnissen.

Acidum phosphoricum glaciale. Bei der *glasigen Phosphorsäure* des Handels hat Brescius (Zeitschrift für analyt. Chem. VI, 187) einen eben so argen als ungeahneten Betrug entdeckt. Unter dem Namen „Acidum phosphoricum glaciale purissimum“ kommt nämlich in der jüngsten Zeit ein Präparat in den Handel, welches dünne, glasklare, harte, runde und überhaupt schön und lockend aussehende Stangen bildet, die auf den ersten Blick für ein ausgezeichnetes Fabrikat gehalten werden können, welche aber, wie Brescius gezeigt hat, ein zusammengeschmolzenes und dann zu Stangen ausgegossenes Gemisch von gleichen Theilen ^{a}Phosphorsäure $=\dot{H}^{a}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$ und ^{a}phosphorsaurem Natron sind, wenigstens nimmt Brescius diese ^{a}Phosphorsäure darin an.

Die genauere Untersuchung dieses Präparats wurde dadurch veranlasst, dass Brescius in Otto's Lehrbuch der Chemie gelesen hatte, dass zur Hervorbringung eines harten ^{a}Phosphorsäureglases eine gewisse Menge von Erdsalzen darin erforderlich zu seyn scheine. Diese Angabe fand dann Brescius auch völlig bestätigt, als er die gewöhnliche Phosphorsäure einkochte und dann gehörig glühte, indem er dabei nur im Stande war, aus dieser reinen Säure eine nach dem Erkalten biegsame und etwas klebrige Masse von ^{a}Phosphorsäure $=\dot{H}^{a}\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$ hervorzubrigen. In Folge dieser Erfahrung suchte er nun in der schönen Handelswaare die von Otto vermutheten Erdsalze, fand aber darin nur Spuren derselben, dagegen bei einer weiteren Fortsetzung der Versuche die angeführte grosse Menge von Natron, welche, wie anderweitige Versuche lehrten, wenigstens erforderlich ist, wenn man die glasartige und harte Beschaffenheit dadurch hervorbringen will; denn als Brescius die gewöhnliche Phosphorsäure nur mit halb und selbst $^{2}/_{3}$ so viel Natron, wie die schöne Handelswaare enthält, versetzte und schmolz, bekam er immer noch eine biegsame und klebrige Masse, und fiel diese erst hart und glasartig aus, nachdem er eben so viel Natron

zugefügt hatte, wie er in der Handelswaare fand (welche also dadurch einen absichtlichen Betrug involvirt, dass der nöthige Zusatz von Natron erst durch mehrere Proben ermittelt werden musste).

Diese Nachweisung hat ein mehrseitiges Interesse, indem eine solche Natron-haltige Säure einerseits zu chemischen Zwecken verwandt offenbar grosse Fehler veranlassen würde, und anderseits dieselbe auch zu medicinischen Zwecken in die Apotheken, worin man meist mit den zum Schmelzen der Phosphorsäure geeigneten Geräthschaften nicht ausgestattet ist, gelangen und für die officinelle Acidum phosphoricum glaciale aufgenommen werden könnte, mit der sie ja gar nichts zu thun hat, weil dieses officinelle Präparat wasserhaltige ^{b}Phosphorsäure $= {}^{b}\ddot{\dot{P}}\bar{H}^{2}$ seyn soll (Jahresb. für 1862 S. 105), welche, gleichwie die verfälschte Säure, eine harte glasartige Masse ist, allerdings in platten Stücken, welche Form man aber der falschen Säure ja auch leicht würde geben können, damit die Stangenform nicht sogleich den Verräther spiele.

Will man, was somit bei jeder eingekauften Säure von nun an immer geschehen muss, das Natron darin nachweisen und bestimmen, so kocht man eine abgewogene Probe davon zuerst mit Salpetersäure, bis die ^{a}Phosphorsäure in ^{c}Phosphorsäure übergegangen ist, verdunstet die überschüssige Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, fällt die Phosphorsäure völlig mit Bleizucker aus, filtrirt, schlägt das etwa überschüssige Blei in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt, versetzt mit Schwefelsäure im Ueberschuss, verdunstet zur Trockne und glüht, bis nur noch neutrales schwefelsaures Natron zurück ist, was man endlich wägt und auf ^{a}phosphorsaures Natron berechnet.

Acidum phosphorosum. Ueber die Salze der *phosphorigen Säure* mit einer grossen Anzahl von unorganischen Basen ist eine sehr schöne Untersuchung von Rammelsberg (Poggend. Annal. CXXXI, 263—277; 359—380. Bd. CXXXII, 481—517) ausgeführt und mitgetheilt worden, die aber noch ganz der Chemie angehört.

Arsenicum. Arsenik.

Allotropische Modificationen des Arseniks. Von solchen Modificationen ist in Lehrbüchern der Chemie nach früheren Beobachtungen wohl die Rede, aber unsere Kenntnisse darüber noch sehr mangelhaft, und hat sie deshalb Bettendorff (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLIX, 110) einer genaueren Erforschung unterzogen, woraus hervorgeht, dass das Arsenik in 3 allotropischen Formen auftreten kann, unter Umständen, welche auch in der Condensationsröhre am Marsh'schen Apparate eine so bedeutende Rolle spielen, dass ich hier specieller darüber referiren werde.

Die *eine* Modification ist das bekannte hexagonale, fast *silberweisse* und metallisch glänzende Arsenik, die *zweite* ist eine *schwarze* glasglänzende Masse, und die *dritte* ist ein feines *graues* Pulver.

Erhitzt man reines Arsenik in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas in einem raschen Strom von Wasserstoffgas, so sieht

man auf einmal alle 3 Modificationen auftreten: in der Nähe der erhitzten Stelle setzt sich nämlich das weisse hexagonale Arsenik an, wenig weiter davon das schwarze amorphe Arsenik, und im ganzen vorderen Theile des Rohrs erblickt man einen hellgelben Rauch, der sich rasch absetzend dunkler gelb färbt, schliesslich grau wird und die graue pulverförmige Modification des Arseniks repräsentirt. Beim Beobachten dieser 3 Sublimate kann man selbst zu der Ansicht verleitet werden, dass die schwarze Masse Arseniksuboxyd sey und der anfangs gelbe Rauch von Schwefelarsenik herrühre, aber Bettendorff hat gezeigt, dass alle 3 nur metallisches Arsenik sind von verschiedener Beschaffenheit, zu welchem Zweck er sie in der angeführten Art in grösserer Menge darstellte, durch Oxydation mit Salpetersäure in Arseniksäure verwandelte, deren Menge bestimmte und auf Arsenik berechnete.

Die *graue* pulverförmige Modification ist völlig amorph und erscheint unter einem Mikroskope (ähnlich frisch bereiteten Schwefelblumen) aus kleinen perlschnurartig an einander gereihten Kügelchen bestehend, und hat bei +14° ein specif. Gewicht von 4,71. Von Salpetersäure wird sie leicht oxydirt, und beim Erhitzen auf + 358 bis 360 rasch und mit so starker Wärme-Entwickelung in das hexagonale Arsenik, welches 5,72 spec. Gewicht besitzt, verwandelt, dass sich ein Theil davon sublimirt. Merkwürdig ist die anfangs gelbe Farbe, und Bettendorff vermuthet, dass auch sie eine vierte Modification ausweisen könne, welche rasch in die graue übergehe.

Die *schwarze* und glasglänzende Modification hat 4,71 bis 4,716 specif. Gewicht, und geht bei +360° mit Entwickelung von Wärme in das hexagonale Arsenik von 5,72 specif. Gewicht über. Erfolgt das Erhitzen plötzlich, so geht die Verwandlung mit Zischen und Verflüchtigen von Arsenik vor sich. Sie ist weniger chemisch activ, wie das hexagonale Arsenik, denn während das letztere in feuchter Luft schon in wenig Stunden seinen Glanz verliert und von Salpetersäure sehr leicht oxydirt wird, hält sich das amorphe schwarze Arsenik in feuchter Luft wochenlang unverändert, und wird auch von Salpetersäure viel schwieriger angegriffen.

Das hexagonale krystallisirte Arsenik hat nach Bettendorff's 3 genauen Bestimmungen ein spec. Gewicht von 5,728, 5,726 und 5,727 herausgestellt, was dem von Berzelius (=5,70) und von Lavoisier (5,76) noch am nächsten kommt, aber von dem anderer Chemiker viel mehr abweicht.

Stibium. Antimon.

Stibium arsenicicum. Von bestimmten Verbindungen des *Antimonoxyds* mit der *Arseniksäure* hat Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 309) nur eine constante $=SbO^3+AsO^5$ hervorbringen können, welche also dem antimonsauren Antimonoxyd $=SbO^3+SbO^5$ entspricht, und zwar in folgender Weise:

Man löst Brechweinstein in der 6—8fachen Menge heissem Wasser auf, versetzt die etwa +70—80° warme Lösung mit einer Lösung von

Arseniksäure so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, der sich, wenn man dann die Mischung bis zum Sieden erhitzt, rasch absetzt. Man filtrirt ihn durch ein genässtes Filtrum ab und wäscht ihn mit heissem Wasser nach, bis dieses durch eine stark ammoniakalische und salmiakhaltige Lösung von Bittersalz nicht mehr getrübt wird (also keine Arseniksäure mehr daraus aufnimmt. 10 Theile Brechweinstein liefern 7,5 Theile von diesem Präparat.

Nach dem Trocknen ist das erhaltene Präparat ein sehr weisses und ziemlich lockeres Pulver, welches sich nicht in reinem und nur spurweise in Kalk-haltigem Wasser löst, und woraus Alkalien und Kalkwasser die Arseniksäure ausziehen, in Folge dessen Hager die Aerzte ernstlich mahnt, dass sie den Patienten, denen sie dieses Mittel verordnen, den Nebengebrauch von Brausemischungen, alkalischen Kohlensäure-Wassern und von Bullrich's Salz durchaus verbieten. Uebrigens hält es Hager für ein sehr mildes Arsenpräparat, weil er selbst 2 Centigrammen davon verschluckte ohne Unbequemlichkeit davon zu empfinden.

Hager glaubt ganz sicher, dass dieses arseniksaure Antimonoxyd dasjenige Präparat sey, welches seit kurzer Zeit in Frankreich unter dem Namen

Arseniate d'antimoine mit der bekannten specialistischen Leichtfertigkeit als ein neues Medicament in Cours gesetzt ist und als

Granules antimoniaux de Papillaud (!), also in der bekannten zuckerhaltigen Körnerform, dispensirt wird, und welches auch schon von deutschen Aerzten gefordert worden ist.

Hager hält die oben angegebene Bereitung für die alleinig richtige, weil er nach anderen Verfahrungsweisen veränderliche Producte ausgefällt bekam. So waren die Niederschläge in Brechweinstein mit einem arseniksauren Alkali bald $\bar{S}b^3\dddot{\bar{A}}s$, bald $\bar{S}b^2\dddot{\bar{A}}s$ bald nur SbO^3. Eben so gibt Antimonchlorür mit arseniksauren Alkalien ungleich zusammengesetzte Niederschläge, wovon nur der der Formel $SbO^3 + AsO^5$ entspricht, wenn das Antimonchlorür weder freie Säure noch Oxychlorid enthält, wenn ferner das zur Fällung angewandte Salz ein neutrales, z. B. $\dot{N}a^3\dddot{\bar{A}}s$, ist, und endlich wenn dieses Salz ganz genau mit dem Antimonchlorür zu gleichen Aequivalenten vermischt wird, was alles kaum und nur sehr schwierig zu erfüllen steht.

Mit der Bereitung und Analyse des zu den Granules antimoniaux de Papillaud dienenden arseniksauren Antimonoxyds hat sich auch Chapsal (Union pharmaceutique. Août 1867) beschäftigt und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass es nach der Formel $\bar{S}b^4\dddot{\bar{A}}s$ zusammengesetzt sey. Man soll es nach ihm, um kein Antimonoxychlorür beigemischt zu bekommen, auf die Weise bereiten, dass man Antimonchlorür unter stetem Umrühren in eine Lösung von $\dot{N}a^2\dot{H}\dddot{\bar{A}}s + 25\dot{H}$ eintropft, dabei das letztere Salz im geringen Ueberschuss lässt, den Niederschlag anhaltend auswäscht und trocknet. Nach

$$\left.\begin{array}{l} SbCl^3 \\ \dot{Na}^2\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \overset{\cdots}{\overline{Sb}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} \\ \hline 2NaCl \\ 1HCl \end{array}\right.$$

soll durch die wechselseitige Zersetzung allerdings die aus gleichen Atomen bestehende Verbindung niederfallen, aber darauf aus 4 Atomen derselben bei dem Waschen 3 Atome Arseniksäure ausgezogen werden und so die Verbindung $= \overset{\cdots}{\overline{Sb}}{}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ entstehen und übrig bleiben.

Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 234) weist dabei auf seine im Vorhergehenden mitgetheilten Erfahrungen hin, zufolge welcher auf diesem Wege keine bestimmte Verbindung erzielt werden könne, und er hält es gar nicht für denkbar, dass aus $4\overset{\cdots}{\overline{Sb}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ durch Auswaschen die Verbindung $\overset{\cdots}{\overline{Sb}}{}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ stets richtig und sicher hervorzubringen wäre, indem das Ausziehen von Arseniksäure nur mit vielem Wasser und sehr langsam stattfinde.

Bei einem so heroischen Mittel fordert Hager gewiss mit Recht eine Bereitung, nach welcher dasselbe leicht und sicher constant herzustellen sey, eine Eigenschaft, welche die von ihm angegebene völlig besitze. — Inzwischen dürfte es doch wohl erst noch ausgemittelt werden müssen, welche Verbindung in dem bereits angewandten Granules enthalten ist, indem es gewiss nicht gleichgültig seyn kann, ob man $\overset{\cdots}{\overline{Sb}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ oder $\overset{\cdots}{\overline{Sb}}{}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ dazu herstellt, weil die erstere dadurch, dass sie viel leichter und viel mehr Arseniksäure an Wasser abgibt als die letztere, entsprechend heftiger wirken muss. Sollte dann die erprobte Verbindung $= \overset{\cdots}{\overline{Sb}}{}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ doch seyn müssen und Chapsal's Verfahren diese nicht sicher liefern, so würde natürlich eine andere sichere Methode noch aufzusuchen seyn.

Sulfidum stibicum $= SbS^5$. Von der gewiss nicht unrichtigen Voraussetzung ausgehend, dass die Angabe, zufolge welcher aus Arsenik-haltigem Schwefelantimon (SbS^3) ein Arsenik-freies *Antimonsulfid* (Goldschwefel) erhalten werde, wenn man daraus zuerst *Natriumsulfantimoniat* (Schlippe'sches Salz $= (NaS)^3 + SbS^5 + 18\dot{H}$) in Krystallen herstelle und aus diesem dann den Goldschwefel durch Säure ausfälle, vielmehr eine theoretische Meinung als eine durch Prüfung festgestellte Thatsache sey, hat Koller (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVII, 136) zur Erforschung dieser Zeitfrage geeignete Versuche angestellt und dabei nachgewiesen, dass das Schlippe'sche Salz und folglich auch der daraus hergestellte Goldschwefel nur unter Umständen frei von Arsenik ausfallen kann, welche weder in den Vorschriften zur Bereitung jenes Salzes vorgesehen sind, noch in der gewöhnlichen Praxis inne gehalten werden. Ref. hat schon lange gewusst und in Vorlesungen gelehrt, dass nach den gewöhnlichen Vorschriften zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes in Krystallen etc. aus einem Arsenik-haltigen Schwefelantimon ein Arsenik-freier Goldschwefel nicht erzielt werden kann, aber weiter keine Versuche mit dem Salze angestellt, ob sich dasselbe nicht durch

gewisse Behandlungen völlig von Arsenik befreien lasse, wie dieses nun Franck verfolgt hat. Zur Herstellung eines Arsenik-freien Goldschwefels genügt es daher auch nicht immer, wenn man für die Bereitung des dazu nöthigen Schlippe'schen Salzes nach gewöhnlichen Vorschriften selbst ein Arsenik-freies Schwefelantimon (Jahresb. für 1856 S. 87) verwenden wollte, weil ja auch der dabei erforderliche Schwefel häufigst Arsenik enthält und diesen daher hineinbringt.

Koller bereitete das Schlippe'sche Salz auf die Weise, dass er eine Mischung von 8 Unzen trocknem Glaubersalz, 6 Unzen Schwefelantimon und 3 Unzen Kohlenpulver im Graphittiegel bis zum ruhigen Fluss zusammenschmolz, die Masse darin noch 1/4 Stunde erhielt, nun erkalten liess, dann in Wasser löste, die Lösung mit 1 1/2 Unzen Schwefel kochte und die filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunstete. Das dazu verwandte Schwefelantimon war ihm als frei von Arsenik gegeben, von ihm auch frei davon befunden, und daher zeigte sich auch das Schlippe'sche Salz frei davon. (Offenbar war auch der benutzte Schwefel frei von Arsenik gewesen.)

Nun stellte Koller dieselbe Menge des Salzes auf gleiche Weise, aber mit einem Zusatz von 2 Grammen arseniger Säure dar und behandelte die erzielten Krystalle auf dreierlei Weise: 1) ein Theil derselben wurde nach dem Abtropfen der rothgelben Mutterlauge zur möglichen Absaugung derselben daraus auf Löschpapier gelegt, was aber doch nicht völlig damit erfolgte; 2) ein anderer Theil wurde auf einem Trichter abtropfen gelassen und zur Entfernung der Mutterlauge nur einmal flüchtig mit Wasser abgespült und getrocknet, und 3) wurde der dritte Theil der Krystalle auf einem Trichter so lange gewaschen, bis dieselben fast farblos erschienen, und zwischen Fliesspapier getrocknet. Alle 3 Krystallproben wurden nun untersucht und in allen dreien Arsenik gefunden, in denen sub 1) ziemlich viel, in denen sub 2) viel weniger, und in denen sub 3) nur eine sehr geringe Menge, woraus zu folgen scheint, dass das Salz durch eine geeignete weitere Reinigung wahrscheinlich ganz von Arsenik befreit werden könne.

Die von 2) und 3) noch übrigen Krystalle wurden daher zusammen in Wasser gelöst und die Lösung durch Verdunsten wieder krystallisiren gelassen, wobei jetzt nur sehr wenig gefärbte Krystalle auftraten. Wurden diese nun auf einen Trichter abtropfen gelassen, dann mit besonderer Sorgfalt mehr als ein dutzend Mal mit Wasser abgespült, indem man dieses mit einer Spritzflasche an alle Punkte der auf einander liegenden Krystalle zu bringen suchte, so zeigten sich die Krystalle nachher völlig frei von Arsenik.

Bei einer dritten Bereitung des Salzes, wo zu derselben Quantität nur 1/2 Gran arseniger Säure gesetzt worden war, wurden nach dem Verdunsten zuerst Krystalle erhalten, welche selbst nach einem nur oberflächlichen Abspülen nur Spuren von Arsenik auswiesen.

Aus diesen Resultaten geht offenbar hervor, dass das Natriumsulfarseniat $=(NaS)^3+AsS^5$, welches neben dem Natriumsulfantimoniat in der ursprünglichen Lauge enthalten ist, eigentlich nicht mit in die Krystalle des letzteren eingeht (zusammenkrystallisirt), sondern in der Mutterlauge bleibt und mit dieser aussen an den Krystallen so anhaftet und wahrscheinlich auch von denselben mechanisch eingeschlossen wird, dass es sehr schwer und nur mit grossem Verlust davon entfernt werden kann. In den gelbbraunen Mutterlaugen von den ersten Anschüssen des Schlippe'schen Salzes zeigte sich das Arsenik daher auch verhältnissmässig angehäuft, und gaben dieselben nach weiterem Verdunsten auch unregelmässigere, bräunlich gelbe Krystalle, welche bei +65° unter Decrepitiren (ein Beleg für mechanisch eingeschlossene Mutterlauge) schmolzen und durch anhaltendes Waschen mit Wasser wohl fast farblos wurden, aber auch dann noch einen reichlichen Gehalt an Arsenik auswiesen.

Wollen also Pharmacopoeen bei ihrer Forderung beharren, dass der Goldschwefel frei von Arsenik sey, so müssen sie jedenfalls ihre Vorschriften zur Bereitung desselben dahin abändern, dass sie den experimentellen Nachweisungen von Koller eine gehörige Rechnung tragen, und dann muss auch der Preis in der Taxe dafür entsprechend erhöht werden. — Von dem

Natriumsulfantimoniat gibt Koller noch folgende Verhältnisse an: dasselbe bildet unter richtigen Verhältnissen krystallisirt fast ganz farblose, sehr schöne und bestimmt ausgeprägte Tetraeder, welche sich leicht und um so leichter in Wasser lösen, je reiner sie sind, an der Luft wohl verwittern und sich mit einer weissen Schicht überdecken, aber weder rothe Punkte noch einen rothen Ueberzug bekommen (wodurch sich bekanntlich ein Gehalt an Natriumsulfantimonit ergibt, aus dem die Kohlensäure der Luft, welche nicht auf das Natriumsulfantimoniat wirkt, ein rothes Hydrat von SbS^3 ausscheidet), bei +59° in Krystallwasser schmelzen und dann beim Erkalten zu unregelmässigen Krystallformen erstarren, unter denen sich nur zuweilen deutliche Tetraeder erkennen lassen. — Die Prüfung dieses Salzes auf Arsenik führte Koller nach dem von Wittstein in seinem Werke: „Darstellung und Prüfung chemischer Präparate; 4 Aufl. 1867 S. 527“ für Brechweinstein angegebenen Verfahren aus, wie folgt:

Das getrocknete und gepulverte Sulfantimoniat wurde mit der 4fachen Menge Salpeter verpufft, die erkaltete Masse mit Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, zur Trockne verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt, in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas einstreichen gelassen, der dadurch gebildete Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Erhitzen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, nach dem Erkalten mit schwefliger Säure vermischt, wieder erhitzt, erkalten gelassen, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Der dann gebildete Niederschlag wurde gewaschen, in Ammoniakliquor aufgelöst und die Lösung zur Trockne verdunstet. Wurde der

nun bleibende Rückstand mit neutralem oxalsauren Kali vermischt und in einer engen Röhre erhitzt, so gab er ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Koller erklärt diese Prüfungsweise, wiewohl etwas weitläufig, doch für ganz untrüglich.

Die im vorigen Jahresberichte S. 179 nach Hager mitgetheilte Erfahrung über den Goldschwefel ist auch von Holländischen Apothekern gemacht worden, und wird dieselbe von H... (Tijdschrift voor wetenschappelyke Pharmac. III, 59) ungefähr in derselben Weise besprochen und beurtheilt, wie ich nach Hager referirt habe.

Chlorum. Chlor.

Liquor Chlori. Für die Entwickelung des *Chlorgases* und Sättigung von Wasser mit demselben hat Busse (Archiv d. Pharmac. CLXXIX, 45) einen vom Apotheker Sänger construirten Apparat sehr zweckmässig befunden, daher im Holzschnitt vorgestellt und nur kurz erörtert, weil er aus der Zeichnung schon von selbst klar wird, ohne welche er auch durch die folgende Demonstration von jedem Praktiker aufgefasst werden kann:

Der Entwickelungs-Apparat ist nämlich mit einer dreihalsigen Woulffischen Flasche zu vergleichen, welche einen Erhitzung vertragenden Boden hat und in die der Braunstein eingeschüttet wird. In der oberen mittleren Oeffnung ist eine mit einem Stöpsel verschliessbare Glasröhre luftdicht befestigt, welche bis nahe auf den Boden der Flasche reicht und auf diesem Wege nach unten allmälig enger wird, und durch welche die starke Salzsäure auf den Braunstein eingegossen wird, um sie dann oben zu verschliessen.

Zu beiden Seiten dieses mittleren Halses sind da, wo die Flasche in denselben verläuft, 2 Ableitungsröhren für das Chlorgas in entgegengesetzter Richtung eingelöthet, welche am Ursprung ziemlich stark, dann in horizontaler Richtung seitwärts gebogen und in der Mitte ihrer Länge mit einem sie abschliessenden Glashahn versehen sind. An diese beiden Ableitungsenden ist dann je ein einschenkliches Glasrohr mit Caoutchouc gebunden, wodurch das Chlorgas in zweihalsige Waschflaschen mit Wasser geführt wird, um es darauf weiter durch eine zweischenkliche Glasröhre bis auf den Boden des Wassers, was damit gesättigt werden soll, zu leiten.

Ist die Flasche in bekannter Weise mit Braunstein und Salzsäure beschickt und mit dem Stöpsel geschlossen, so schliesst man das Ableitungsrohr nach der einen Seite mit dem Glashahn, in Folge dessen also das sich entwickelnde Chlorgas seinen Weg durch das mit seinem Glashahn geöffnete Ableitungsrohr nehmen muss, und ist auf dieser Seite das vorgelegte Wasser gesättigt, so wird der Hahn geschlossen und dafür der des anderen Ableitungsrohrs geöffnet, so dass nun auf dieser Seite vorgelegtes Wasser der Sättigung unterworfen wird.

Die Flaschen mit dem Wasser zum Sättigen sind gewöhnliche einhalsige Flaschen, worin bekanntlich das Wasser nicht so viel

von dem Chlorgas aufnimmt als es gesetzlich enthalten soll, und welche das so unangenehme Durch- und Weggehen des so nachtheiligen Gases nicht verhindern. Ausserdem sieht Ref. in diesem ganzen, immerhin etwas kostspieligen, übrigens ganz sinnreich ausgedachten Apparat fast keinen besonderen Vortheil, indem man ja fast eben so leicht die Flasche mit dem gesättigten Chlorwasser wegnehmen und dafür eine andere mit reinem Wasser wieder unterschieben kann, als die Hähne zu schliessen und zu öffnen sind, ungeschickte Hände dabei auch wohl die Ableitungsröhren leicht sprengen können. Daher werde ich am Schluss der Artikel über Chlor die zweckmässigste Sättigungsweise wieder in Erinnerung bringen.

Zur leichten Entwickelung des Chlorgases für die Sättigung von Wasser mit demselben empfiehlt ferner Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 213), gleichwie schon früher einmal ein Ungenannter (Jahresb. für 1845 S. 91) die Behandlung des chlorsauren Kali's mit Salzsäure, nicht aber, wie der letztere, um das Chlorwasser dann als inneres Heilmittel anzuwenden (was derselbe auch selbst — Jahresb. für 1846 S. 71 — wahrscheinlich in Folge meiner Einwürfe dagegen bald darauf als unzulässig widerrief), sondern nur um dasselbe wegen des Gehalts an einer gasförmigen Säurestufe von Chlor zu Desinfectionen und anderen Zwecken anzuwenden, zu deren Erreichung jene Säurestufe eher förderlich und zweckmässig mitwirkt als hinderlich und verwirrend werden kann. Bei den damaligen Verhandlungen blieb die das Chlor begleitende Säurestufe des Chlors noch unentschieden, denn während sie der Ungenannte und Soubeiran als ClO^4 betrachteten, erklärte sie Böttger für ClO^3, und Hager nun für unterchlorige Säure $= ClO$. Aber da die Wirkung der Salzsäure auf das chlorsaure Kali doch wohl nur in den folgenden, sich an einander reihenden Reactionen

$$\left.\begin{array}{l}\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}\\ \hline HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}KCl+\dot{H}\\ \hline \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}-\end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}-\\ \hline HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}Cl\\ HO\\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}-\end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}-\\ \hline HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}Cl\\ HO\\ \ddot{Cl}-\end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l}\ddot{Cl}-\\ \hline HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}Cl\\ HO\\ \ddot{Cl}-\end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l}\ddot{Cl}-\\ HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}Cl\\ HO\\ \dot{Cl}-\end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Cl}-\\ \hline HCl\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}2Cl\\ HO\end{array}\right.$$

bestehen kann, und da alle die 4 unter der Chlorsäure liegenden Säurestufen gasförmig sind, so dürfte man auch wohl zu der Annahme berechtigt seyn, dass sie von vorn herein sämmtlich der Reihe nach dem weggehenden Chlor mitfolgen können, und dass man sie alle, je nach den Umständen, in einer sehr ungleichen sowohl summarischen wie relativen Menge in dem erhaltenen Chlor antreffen dürfte, namentlich um so reichlicher und relativ mehr die höheren Säurestufen, je weniger und je concentrirter die Salzsäure dazu, und in je höherer Temperatur man sie auf das chlorsaure

Kali wirken lässt, und so umgekehrt. Aus diesem Grunde konnte daher auch Hager in der Praxis zu dem Resultat gelangen, dass man das chlorsaure Kali mit einer verdünnten Salzsäure gleich von vorn herein im reichlichen Ueberschusse behandeln und die Wirkung ohne besondere Erwärmung vor sich gehen lassen müsse, um die dem Chlor mitfolgende Menge von der Säurestufe desselben, welche dann seiner Angabe zufolge wohl grösstentheils und selbst ausschliesslich ClO seyn könne, möglichst herabzudrücken, was jedoch niemals völlig zu erreichen sey. Er empfiehlt daher gewiss ganz zweckmässig zur Behandlung des chlorsauren Kali's eine Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht anzuwenden, welche 25 Proc. wasserfreie Säure enthält. Nach der vorhin vorgelegten Theorie würde nun 1 Atom Salz genau 6 Atome wasserfreie Salzsäure oder 1 Gewichtstheil Salz ungefähr 7,15 Theile Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht erforderlich machen, und um nun den erwähnten Verhältnissen gerecht zu werden, lässt Hager allemal 1 Theil Salz, offenbar ganz zweckmässig, mit 10 Theilen (fast 3 Theilen mehr als erforderlich) Salzsäure von jener Stärke übergiessen. Die Entwickelung des Gases erfolgt dann von selbst und ganz ruhig, bis man zuletzt eine Lösung von Chlorkalium hat, die, vielleicht nur durch etwas unterchlorige Säure, gelb gefärbt ist, welche man wohl durch Erwärmen auch noch austreiben könnte, aber doch unberücksichtigt lässt, um das Chlor mit möglichst wenig von derselben gemengt zu erhalten. Nach der vorhin gegebenen Theorie würde allemal 1 Atom chlorsaures Kali =1532,63 mit 6 Aequivalenten Salzsäure auch 6 Aequivalente Chlor, mithin allemal 17,27 Grammen chlorsaures Kali 30 Grammen Chlor (als Gas =477,128 Pariser Cub. Zolle) liefern. Um aber diese Menge wirklich zu erhalten, wird man wegen der zurückbleibenden Portion davon und wegen eines unvermeidlichen Verlusts wohl nur sicher verfahren, wenn man dazu 19 bis 20 Grammen Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht in Wechselwirkung bringt, je nachdem man es bei seiner Entwickelung zu verschiedenen Endzwecken verwendet. Will man z. B. Wasser damit sättigen, so wird man für 30 Grammen Chlor wohl 20 Grammen chlorsaures Kali zu behandeln haben, weil dabei ein grösserer Verlust anzunehmen ist als wenn man Chlor-Räucherungen ausführen wollte. Hiernach lässt sich nun für jede andere beliebte Menge von Chlor schon leicht die erforderliche Quantität von den Materialien dazu berechnen.

Will man Aborte mit diesem Chlor desinficiren, so bringt man, wie Hager gewiss sehr zweckmässig empfiehlt, das chlorsaure Kali in 2 kleine Kölbchen, übergiesst es darin mit der nöthigen Menge von Salzsäure und hängt oder stellt dieselben dicht über die Fäcalmassen an 2 zweckmässig entfernten Stellen auf, erneuert den Inhalt darin jeden Abend und giesst vorher die rückständige Flüssigkeit daraus zu den Fäcalmassen, bis die Räucherung nicht mehr nöthig befunden wird. Um in dieser Weise einen Abort für 25 Menschen hinreichend zu desinficiren, soll nach Hager jeden Abend eine Mischung von 5 Grammen chlorsaurem Kali und 50 Grammen

Salzsäure von 1,124 spec. Gew. völlig genügen, und wenn unter diesen Umständen für allemal 17,27 Grammen chlorsaures Kali wohl 30 Grammen Chlor =477,128 Paris. C. Z. angenommen werden können, so würde die tägliche Desinfectionsmenge des Chlors für den Abort 8,69 Grammen =138,208 Paris. C. Z. betragen.

(Aehnlich würde man mit diesem, eine Säurestufe des Chlors enthaltenden Chlorgas zu verfahren haben, wenn man damit Räume desinficiren wollte, indem die dasselbe entwickelnden Kölbchen, da das specifische schwerere Chlorgas in der Luft leichter hinab- als aufsteigt, in einer gewissen Höhe aufhängt oder aufstellt. In Räumen, worin Personen verweilen, wird man aber doch wohl zweckmässiger Chlorkalk auf ebenfalls etwas hoch gestellten Tellern ausbreiten und denselben erneuern, wenn er nur noch schwach nach Chlor riecht.)

Zur Desinficirung der Wäsche empfiehlt dagegen Hager einen, wie wir ihn nennen können,

Liquor Chlori ad desinfectiones herzustellen, welcher etwa 1/3 weniger von dem mit einer Säurestufe des Chlors gemengten Chlor enthält, wie der zum inneren Gebrauch bestimmte mit reinem Chlorgas, und er räth dazu das Chlorgas, was sich aus 5 Grammen chlorsaurem Kali mit 50 Grammen Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht allmälig von selbst bis zur Erschöpfung entwickelt, von 3000 Grammen Wasser absorbiren zu lassen. Wegen des Gehalts an der Säurestufe des Chlors hat dieses Wasser eine etwas intensivere gelbe Farbe, wie das reine Chlorwasser. Zu dieser Sättigung soll man das Wasser von etwa 12° in eine Flasche bringen, welche nicht ganz zur Hälfte damit gefällt wird, und dieselbe durch einen Kork mit 2 Durchbohrungen verschliessen. In die eine Durchbohrung wird eine Röhre von starkem Glas luftdicht eingeschoben, die durch das Wasser bis nahe an den Boden reicht und hier zu einer engeren Röhre ausgezogen worden ist, damit nur kleine Gasblasen aus ihr hervortreten können; der ausserhalb des Korks befindliche Theil des Rohrs ist bogenförmig herabgekrümmt, um an das Ende desselben mittelst eines Korks das Entwickelungs-Kölbchen so aufzuschieben, dass es in der Luft schwebend bleibt. In die andere Durchbohrung wird eine Ventilröhre eingeschoben, welche oben offen, unten geschlossen und in einer zweckmässigen Höhe von diesem unteren Ende mit einer seitlichen Durchbohrung versehen ist, so dass sie sich in dem Kork abschliesst, aber durch Niederschieben den inneren Raum der Flasche mit der Luft in Verkehr setzt und durch Aufziehen dieselbe wieder abschliesst.

Sowohl für diese Sättigung als auch für die des stärkeren reinen Chlorwassers zum inneren Gebrauch glaube ich jedoch hier an das Verfahren von Geiseler (Jahresb. für 1846 S. 74) mit einer aufwärts gerichteten, nicht tubulirten Retorte erinnern zu sollen, weil dasselbe nach meinen eigenen Erfahrungen alle anderen Vorschläge übertrifft, sowohl an Einfachheit als auch weil man damit ein Chlorwasser herstellen kann, was in 480 Gran selbst 3 Gran Chlor enthält und man, wenn nur der Kork für das Entwickelungs-

Kölbchen (bei erforderlichen Waschungen auch der für die Waschflasche) gut schliesst, durchaus nicht nachtheilig von dem Chlor berührt wird, mit welchen Materialien man dasselbe auch entwickelt.

Die Entwickelung des Chlors aus chlorsaurem Kali mit Salzsäure ist nach meiner eignen Erfahrung so einfach, so bequem und so billig, dass ich sie hier nach Hager ausführlich und mit einigen Einschiebungen vorlegen und mit Demselben überall da zur Anwendung empfehlen zu müssen geglaubt habe, wo die Beimischung der Säurestufe von Chlor eher förderlich als hinderlich wird, also namentlich zu den in der letzten Zeit allgemein beanspruchten desinficirenden Räucherungen mit Chlor.

Acidum muriaticum. Das bekannte Rauchen der stärkeren Arten von *Salzsäure* hat nach Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 70) nicht die bisher dafür allgemein angenommene Ursache, zufolge welcher sich Salzsäuregas daraus entwickeln und dieses mit dem Wassergas der Luft flüssige Salzsäure in Gestalt eines weissen Dampfs erzeugen soll, sondern es setzt dieser Dampf die Gegenwart von Ammoniakgas in der Luft und folglich die Bildung von Salmiak voraus, und man kann sich davon einfach überzeugen, wenn man Salzsäuregas in eine Flasche einströmen lässt, welche auf dem Boden etwas Wasser und im Uebrigen mit Wassergas gesättigte, aber völlig Ammoniak-freie Luft enthält: es findet dann nicht die geringste Bildung von Nebel statt und das Gas senkt sich durch die feuchte Luftschicht zu dem Wasser auf den Boden, ohne dass dieselbe irgendwie trübe oder nebelig wird.

Ist diese Beobachtung völlig richtig, so würde überall da *stets* Ammoniak anzunehmen seyn, wo Salzsäure beim Oeffnen des Gefässes über sich Nebel hervorbringt.

Jodum. Jod.

Acidum hydrojodinicum. Zur Bereitung einer Lösung der *Jodwasserstoffsäure* in Wasser empfiehlt C. Winckler (Journ. für pract. Chem. CII, 33) das Jod in Schwefelkohlenstoff aufzulösen, was bekanntlich reichlich und mit tief violetter Färbung geschieht, diese Lösung in einem cylindrischen Gefässe mit Wasser (je nachdem man die Jodwasserstoffsäure concentrirt oder verdünnt haben will, mit wenig oder mit mehr) zu überschichten und dann gewaschenen Schwefelwasserstoff bis nahe auf den Boden der unter dem Wasser befindlichen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff einzuleiten, bis sich diese Lösung völlig entfärbt hat. Der sich bekanntlich durch das Jod aus dem Schwefelwasserstoff abscheidende Schwefel schlägt sich nun nicht nieder, wie solches bei der Behandlung von Jod mit Wasser und Schwefelwasserstoff bekanntlich so lästig ist, sondern er bleibt in dem Schwefelkohlenstoff aufgelöst, wenn dessen Menge dazu genügt und damit dieses der Fall ist, löst man das zu bearbeitende Jod in etwas mehr Schwefelkohlenstoff auf als dasselbe zur Lösung erfordert, zumal derselbe ja nicht verloren

geht, indem man ihn durch Abdestillation von dem Schwefel zu neuen Anwendungen immer völlig wieder gewinnt.

Die über der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff stehende Wasserschicht zieht aus derselben kein Jod aus, aber dafür vollständig die daraus mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs entstehende Jodwasserstoffsäure, und ist daher nach vollendetem Einleiten die Lösung derselben nur noch mechanisch abzunehmen und durch Erhitzen von etwas darin absorbirten Schwefelwasserstoff zu befreien.

Bromum. Brom.

Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 165) theilt mit, dass Schering in dem *Brom* des Handels einen Gehalt von mehreren Procenten Jod aufgelöst gefunden habe, dass derselbe aber bei der Bereitung des Bromkaliums daraus eine gehörige Rücksicht nehme und dazu nur jodfreies Brom verwende, und man daher von demselben ein jodfreies Bromkalium beziehen könne. Die Nachweisung des Jods darin geschieht dadurch, dass man daraus Bromkalium bereitet und darin das Jod durch Reactionen aufsucht (vrgl. weiter unten den Artikel „Brometum Kalicum").

Hager (am angef. O. S. 429) theilt ferner mit, dass man in den oberen unreinen Salzschichten oder dem sogenannten Abraumsalz des Stassfurther Salzlagers (S. 182) schon gleich nach der Entdeckung desselben wohl Brom bemerkt, dasselbe aber bis zum Frühjahr 1865 ganz unberücksichtigt gelassen habe, dass jedoch seit der Zeit aus der Mutterlauge von dem Abraumsalze unter der Leitung von Dr. Frank grosse Massen von Brom gewonnen würden. Die Ausbeute hat nämlich schon im Jahr 1865 etwa 1500 Pfund, und im Jahr 1866 noch viel mehr betragen, und gegenwärtig sollen täglich 40 Pfund davon gewonnen werden (also im Jahre 15000 Pfund).

Ausserdem werden in Stassfurth noch ansehnliche Mengen von Bromnatrium, Bromcalcium und Brommagnesium in nicht ganz reinem, aber zu Bädern völlig brauchbarem Zustande erzielt und billig in den Handel gebracht. Das Bromnatrium enthält z. B. nur 70 Proc. Brom, während reines Bromnatrium bekanntlich einen Gehalt von 77,6 Procent Brom besitzt. Die fremden Salze darin sind also nicht von grosser Bedeutung, und ob man sie für den inneren Gebrauch leicht und vortheilhaft daraus entfernen kann, scheint wohl einer Prüfung werth zu seyn.

Brommetalle. Für die Bereitung von Brommetallen theilt Faust (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 216) ein eben so einfaches und sinnreiches als sehr allgemein brauchbares Verfahren mit, welches Prof. Bödecker in seinem Laboratorium anwenden lässt:

Man übergiesst nämlich zunächst 20 Theile gewaschener und wieder getrockneter Schwefelblumen in einer Kochflasche mit 240 Theilen Brom. Die Vereinigung beider Körper erfolgt rasch und ohne alle Gefahr, und das Product ist Bromschwefel $=SBr^3$. Wird

dieser flüssige Bromschwefel nun in eine aus 140 Theilen reinem Aetzkalk (z. B. gebranntem Marmor) bereitete dünne Kalkmilch eingegossen und damit durchgeschüttelt, so erhält man nach

$$\left.\begin{matrix} 4\dot{C}a \\ SBr^3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3CaBr \\ 1\dot{C}a\dddot{S} \end{matrix}\right.$$

eine Lösung von Bromcalcium und darin grösstentheils abgeschiedenen schwefelsauren Kalk. Der letztere wird abfiltrirt, das Filtrat durch eingeleitete Kohlensäure von aufgelöstem freien Kalk befreit, indem man erhitzt und dann den ausgefällten kohlensauren Kalk abfiltrirt. Das Filtrat wird bis auf ein geringes Volum verdunstet, mit Alkohol vermischt, der sich dadurch bei mehrtägigem Stehen noch abscheidende Gyps abfiltrirt, das Filtrat hierauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand ist nun reines

Bromcalcium = CaBr. Operirt man in gleicher Weise, wendet aber zur Zersetzung des Bromschwefels eine äquivalente Menge von Barytmilch an, so erhält man

Brombarium = BaBr, bei dem jedoch die Behandlung mit Alkohol nicht erforderlich wird, weil der daneben entstehende schwefelsaure Baryt unlöslich ist.

Diese beiden Brommetalle können dann zur Bereitung anderer Bromete durch doppelte Zersetzung angewendet werden, z. B. zu der des

Bromammoniums = NH^4Br, indem man sie in Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss ausfällt, etwas Ammoniakliquor zufügt, erhitzt, filtrirt, zur Trockne verdunstet, wieder auflöst, filtrirt und krystallisiren lässt.

In analoger Weise stellt man daraus mit kohlensaurem Kali oder Natron das *Bromkalium* und *Bromnatrium* dar.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Sulfidum carbonicum. Wenn der *Schwefelkohlenstoff* in Folge seiner Tension verdunstet, so kann, wie Duclaux (Compt. rend. LXIV, 1099) beobachtet und genauer erforscht hat, ein gewisser davon noch rückständiger und durch die Verdunstung auf einige Grade unter 0⁰ abgekühlter Theil chemisch Wasser binden und damit kleine weisse und nach der Formel $CS^2 + \dot{H}$ zusammengesetzte Krystalle bilden. Bei rascher Verdunstung beobachtet man stets die Bildung dieser Krystalle. Ebenso sieht man sich dieselbe Verbindung in grösserer Menge als eine weisse Krystallmasse erzeugen, wenn man den Schwefelkohlenstoff in Berührung mit der Luft stark unter 0^0 abkühlt, oder wenn man ihn in einen Kolben giesst und die Verdunstung vermittelst eines Gebläses durch einen Luftstrom befördert, und in beiden Fällen ist es nicht erforderlich, das nöthige Wasser dazu zu giessen.

Die krystallisirte Verbindung ist sehr veränderlich, indem sie sich schon bei -3^0 in flüssigem Schwefelkohlenstoff und in kleine Stücke von Eis verwandelt, in Folge dessen sie also nur in sehr

niedriger Temperatur existirt und nur in sofern einiges Interesse hat, als man sie beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs einmal auftreten sehen könnte.

Acidum hydrocyanicum. Unter der Ueberschrift „Blausäure in den Früchten der

Ximenia americana L.“ gibt Ernst (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 222) einige Nachrichten über diesen dornigen Strauch, der in der unteren Region des Catuche-Flusses, welcher die Stadt Caracas mit Trinkwasser versorgt, sehr gewöhnlich vorkommt, und über dessen Früchte. Diese Früchte sollen selbst schon im unreifen Zustande beim Zerreiben, in ähnlicher Weise wie bittere Mandeln, einen penetranten Geruch nach Blausäure entwickeln. Es wäre wohl möglich, dass in dieser Olacinee fertig gebildete Blausäure enthalten ist, aber da sie nur durch den Geruch angenommen worden zu seyn scheint, so dürfen wir wohl erst noch weitere Beweise dafür erwarten.

Die *Bildung* der *Blausäure* aus Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure, wie ich sie nach Aschoff's Untersuchung im „Jahresberichte für 1861 S. 101“ erklärend mitgetheilt habe, findet in den von Reindel (Journ. für pract. Chem. CII, 207) angestellten Versuchen ihre völlige Bestätigung, während derselbe die von Wittstein darüber gegebene Erklärung ungefähr eben so beurtheilt, wie ich damals hinzufügte.

Gleichwie sich die Blausäure mit Bittermandelöl, dem Aldehyd von Benzyl-Alkohol (Jahresb. für 1859 S. 167), zu dem wohl bekannten blausauren Bittermandelöl $C^{14}H^{12}O^{2} + HCy$ (Jahresb. für 1863 S. 90) chemisch vereinigen kann, geht sie auch, wie Simpson & Gautier (Compt. rend. LXV, 414) jetzt gezeigt haben, eine ganz analoge Verbindung mit dem Essigsäure-Aldehyd $= C^{4}H^{8}O^{2}$ ein, welche sie

Blausauren Aldehyd nennen und die sie nach der Formel $C^{4}H^{8}O^{2} + HCy$ zusammengesetzt fanden.

Vermischt man Blausäure und Essigsäure-Aldehyd im wasserfreien Zustande zu gleichen Atomen, so vereinigen sie sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei +100°, setzt man aber die Mischung 10 bis 12 Tage lang einer Temperatur von +20 bis 30° aus, so erfolgt allmälig ihre Verbindung mit einander und das Product ist der blausaure Aldehyd, welcher bei +182 bis 184° siedet. Unterwirft man nun aber das Product der Vereinigung einer Destillation, so beginnt es bei +160° zu sieden, der Siedepunkt steigt dann und zwischen +174 und 184° geht alles über, aber nur der Theil, welcher zuletzt zwischen +182 und 184° übergeht, ist der blausaure Aldehyd, während das, was vorher übergeht, eine blosse Mischung von Blausäure und Aldehyd ist, die entweder noch nicht verbunden waren, oder sich durch die Erhitzung wieder getrennt hatten. Das erstere ist wohl bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, aber das letztere scheint doch die Hauptursache davon zu seyn, indem in dem blausauren Aldehyd die beiden Bestandtheile

so lose zusammenhängen, dass er sich, wenn man ihn zu rectificiren versucht, schon bei +40 bis 60° spaltet, so dass er als eine blosse Mischung von Blausäure und Aldehyd übergeht, die sich dann aber wie ursprünglich langsam wieder vereinigen, so dass sie nach einigen Tagen wieder als blausaurer Aldehyd bei +183° destilliren. Dagegen kann man den blausauren Aldehyd lange Zeit bei +150° erhitzt erhalten, ohne sich merklich zu zersetzen, aber bei +180° ist die Neigung zum Spalten wieder so gross, dass man die Destillation desselben bei +183° rasch ausführen muss, wenn er wenigstens gröstentheils unverändert übergehen soll.

Der blausaure Aldehyd ist eine farblose, ölige und scharf schmeckende Flüssigkeit, die schwach und zugleich an Blausäure und an Aldehyd erinnernd riecht, bei —21° noch nicht erstarrt, aber syrupdick wird, und die sich mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen vermischen lässt. Die Lösung in Wasser kann ebenfalls stundenlang auf +150° erhitzt werden, ohne dass er zersetzt würde. Kalihydrat bildet damit sogleich Cyankalium, Wasser und Aldehyd und mit dem letzteren dann weiter Aldehydharz etc. Er absorbirt bei —10° viel Ammoniakgas, was dann beim Erhitzen in einer Röhre eine Verbindung eingeht, welche eine neue Base zu seyn scheint, aber noch nicht genauer verfolgt wurde.

Concentrirte Salzsäure wirkt sehr heftig darauf ein, aber unter 0° kann sie ruhig damit vermischt werden, und lässt man die Mischung dann sich selbst erwärmen, so erstarrt sie rasch zu einer Krystallmasse, welche nach

$$\left.\begin{array}{r} \underline{C^4H^8O^2 + HCy} \\ HCl \\ 4HO \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} NH^4Cl \\ C^6H^{10}O^5 + \dot{H} \end{array}\right.$$

Milchsäure und Salmiak enthält. Die Milchsäure ist die gewöhnliche, aber nicht die Fleischmilchsäure.

Ich habe diese Resultate aus dem Grunde mitgetheilt, weil darin Fingerzeige liegen, wie man Blausäure und Bittermandelöl vielleicht *direct* wird vereinigen können, was bisher noch nicht glücken wollte (Jahresb. für 1864 S. 93).

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Da die bisherigen zahlreichen Verhandlungen über das *Bittermandelwasser* noch zu keinem klaren Abschluss geführt hatten, so sind auch von Fuchs (Zeitschrift des allgemeinen Oesterr. Apothekervereins V, 153) verschiedene Erfahrungen darüber mitgetheilt worden, aus welchen, wenn sie gerade auch nichts Neues mehr bringen, doch das Folgende hier hervorzuheben seyn dürfte.

Bei den öfteren Bereitungen dieses Wassers hat er gefunden, dass dasselbe nach Vorschrift der Oesterreichischen Pharmacopoe nur selten so stark erzielt wird, dass allemal 1 Unze davon 3 Gran Cyansilber liefert, welche verlangt werden, und als Ursache führt er die wohlbekannten Verhältnisse auf, wie z. B. eine nicht zu vermeidende Beimischung von süssen Mandeln zu den bitteren Mandeln, ungleicher Gehalt an Amygdalin in den letzteren etc.

Da nun die Vorschrift der erwähnten Pharmacopoe zur Abhülfe solcher Uebelstände nichts beiträgt, so versuchte er das Präparat nach der Vorschrift von Pettenkofer (Jahresb. für 1861 S. 108) darzustellen. Bei dem Einrühren der durch Auspressen von fettem Oel befreiten und fein zerriebenen Mandelmasse in siedendes Wasser bemerkte er einen bedeutenden Geruch nach Bittermandelöl (Jahresb. für 1866 S. 185) aber nur ein mässiges Aufschäumen. Das Flüssige wurde dann abcolirt und ausgepresst, die zurückgebliebene Masse noch 2 Mal nach einander mit Wasser ausgekocht, alle 3 Auszüge vermischt, mit der nicht mit eingerührten Bittermandelmasse gehörig maceriren gelassen und dann so viel abdestillirt, dass das Product genau so viel wog, wie die ursprünglich angewandten bitteren Mandeln. Das nun so erhaltene Wasser war völlig klar und trübte sich erst nach einigen Tagen ein wenig, aber gar nicht, wenn 2 Unzen davon mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt wurden, selbst nicht nach 6 Wochen in einem weissen Glase im gewöhnlichen Zimmerlichte. 1 Unze des Präparats lieferte aber nur 1,98 Gran Cyansilber.

Als er dann das Wasser noch einmal aus denselben bitteren Mandeln in gleicher Weise darstellte und darin nur die Veränderung machte, dass er zur rascheren Coagulirung des Albumins dem siedenden Wasser, in welches die Mandelmasse eingerührt werden sollte, auf 8 Pfund 3 Drachmen verdünnter Schwefelsäure zusetzte, bemerkte er bei diesem Einrühren nur Spuren vom Bittermandelölgeruch und vom Aufschäumen, und das schliesslich erhaltene Präparat war und blieb (wenigstens 6 Wochen lang) auch völlig klar. 1 Unze davon lieferte 2,48 Gran Cyansilber, also doch auch noch etwa 1/6 weniger, wie die Pharmacopoe fordert.

Nun forderte er mehrere ihm befreundete Collegen auf, mit von einem grossen Handlungshause bezogenen bitteren Mandeln die Bereitung des Bittermandelwassers sorgfältig auszuführen und zwar 1) genau nach der Oesterreichischen Pharmacopoe, 2) nach Pettenkofer's Verfahren, und 3) nach demselben Verfahren aber mit einem Zusatz von Schwefelsäure bei dem Einrühren. Die Resultate waren ungefähr dieselben, wie er sie selbst erhalten katte. Alle ihm eingesandten Proben waren tadellos, klar, das nach 3 bereitet blieb auch klar, aber die nach 1 und 2 hergestellten trübten sich, jedoch nach einem Zusatz von etwas Schwefelsäure gar nicht. Der Gehalt an Blausäure stimmte jedoch ebenfalls nicht bei allen, bei einigen war er grösser und bei anderen wieder niedriger. Die mittelst des Beindorff'schen Apparate destillirten Wasser hielten sich viel besser, und wenn bei dem Einrühren der Mandelkleie in das siedende Wasser ein Zusatz von Schwefelsäure gemacht worden war, so zeigten die Präparate einen grösseren Gehalt an Blausäure (vgl. Jahresb. für 1866 S. 185).

Zur Bestimmung des Gehalts an Blausäure erklärt er das Verfahren der Pharmacopoea Germaniae für zweckmässig, nach der man das Wasser mit einer klaren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakliquor und erst darauf mit Salpetersäure bis

zur sauren Reaction versetzen soll, aber auch das Verfahren von Liebig (Jahresb. für 1864 S. 140) für einfach, rasch ausführbar und zuverlässig.

Was endlich die Berichtigung eines dargestellten Bittermandelwassers anbetrifft, so ist er mit vollem Rechte (Jahresb. für 1863 S. 93 u. 94) der Ansicht, dass man ein zu *schwach* befundenes Wasser nicht durch einen Zusatz von separat dazu bereiteter Blausäure auf den geforderten Gehalt bringen dürfe, sondern nur dadurch, dass man bei der Bereitung weniger abdestillirt, als die Pharmacopoe fordert, dann noch fractionsweise nachdestillirt, in der Hauptmenge sowie in den nachdestillirten kleineren Portionen den Gehalt an Blausäure bestimmt, und von den letzteren der Hauptmenge so viel zusetzt, dass das Product den geforderten Gehalt bekommt, wobei der nöthige Zusatz leicht durch Differenz-Rechnung gefunden werden kann. In gleicher Art fordert er auch ein nach den vorgeschriebenen Verhältnissen bereitetes und doch zu *stark* befundenes Wasser mit destillirtem Wasser zu verdünnen (Jahresb. für 1863 S. 90), wozu man wohl ebenfalls nachdestillirtes und auf den Gehalt an Blausäure geprüftes Wasser am zweckmässigsten verwendet.

Aqua Laurocerasi. Ueber das *Kirschlorbeerwasser* hat Broecker (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. III, 193—216) eine sehr vollständige Uebersicht aller bisherigen Angaben über die Bereitungsweise, Blausäuregehalt etc. desselben verfasst und mitgetheilt, um daran die Resultate seiner eignen Erfahrungen zu knüpfen, wozu er durch Bereitung des Wassers in allen Monaten des Jahrs und unter verschiedenen Umständen und Prüfung desselben auf den Gehalt an Blausäure gekommen ist. Den grössten Blausäure-Gehalt zeigte das aus im July gesammelten Blättern bereitete Wasser, indem 1 Unze davon 5 Gran Cyansilber lieferte; darauf folgte das im August dargestellte, von dem 1 Unze $4^2/_3$ Gran Cyansilber gab. In den Monaten September, October und November bereitet gab 1 Unze Wasser $3^2/_3$, $4^1/_3$ und $3^3/_4$ Gran Cyansilber, und in den folgenden Monaten nahm der Gehalt allmälig ab, so dass im März 1 Unze desselben nur $1^7/_8$ Gran Cyansilber gab, aber von da an bis July allmälig wieder zu, in Folge welcher Erfahrungen die Bereitung des Wassers also wohl für den Monat July vorgeschrieben werden müsste. Im Uebrigen ist die Arbeit zu umfassend, um hier über alle Einzelheiten speciell berichten zu können.

Aqua Pruni Padi. Um zu ermitteln, welcher Theil von Prunus Padus das an Blausäure reichste *Ahlkirschenwasser* liefere, destillirte Peltz (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 519) je 1 Pfund frischer Blüthen, frischer Blätter und frischer Rinde, bis 1 Pfund Wasser übergegangen war, und prüfte diese 3 Präparate dann auf ihren Gehalt an wasserfreier Blausäure:

Das *Blüthenwasser* enthielt in 1000 Granen nur $^1/_9$ Gran wasserfreier Blausäure.

Das *Blätterwasser* enthielt in 1000 Granen dagegen 1/4 Gran wasserfreier Blausäure, und

Das *Rindenwasser* enthielt in 1000 Granen ebenfalls 1/4 Gran wasserfreier Blausäure.

Dazu bemerkt Peltz, dass das Wasser gewöhnlich aus Blüthen destillirt werde und dass man daher mehr ein angenehm riechendes, als ein Blausäure enthaltendes Wasser bereite und anwende. — Ref. glaubt wohl, dass dieses stellenweise geschehen mag, aber ihm sind eigentlich nur Vorschriften bekannt, nach denen man von 1 Pfund frischer Rinde 1 1/2 Pfund Wasser abdestilliren und dieses Destillat dispensiren muss, und dass dasselbe in etwa 1440 Granen 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalten soll, was also fast 3 Mal so viel Blausäure seyn würde, wie Peltz darin fand. Hier ist besonders zu beachten, dass man nicht bloss frische Rinde anwendet, sondern dass sie auch in der richtigen Jahreszeit eingesammelt und dann sogleich dazu benutzt werde, und da wissen wir schon lange, dass die Rinde im März blausäurereicher als im Mai und Juni ist. Aber Peltz hat nicht angegeben, in welcher Jahreszeit er die Rinde von jungen Zweigen einsammelte. Vrgl. auch Geiseler im Jahresb. für 1860 S. 79.

Dagegen hat Peltz versucht, jene 3 Wasser dadurch zu verstärken, dass er sie vermischte und 1/8 davon abdestillirte, wobei er ein Destillat erhielt, welches nun stark nach Blausäure roch und 1 1/3 Gran wasserfreier Blausäure in 1000 Gran auswies. Auch war ausserdem auf dem Boden des Destillats ein hellgelbes ätherisches Oel (blausäurehaltiges Bittermandelöl?) abgeschieden.

Als Peltz endlich ein Alkoholextract aus Prunus Padus (Rinde?) mit Emulsin und Wasser macerirt hatte und dann destillirte, bekam er ein blausäurehaltiges Destillat, somit ein ähnliches Resultat, wie schon Lepage und Winckler (Jahresb. für 1848 S. 55) bei den Blättern von Prunus Laurocerasus erhielten, und welches voraussetzt, dass noch unverändertes Amygdalin vorhanden war.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Brometum Kalicum. Nachdem Bonnefon (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. V, 300) ausführlicher hervorgehoben, dass das *Bromkalium* in der letzteren Zeit als Heilmittel eine allgemeine Anwendung gefunden habe, dass es ferner ungeachtet seiner grossen physikalischen und chemischen Analogie mit dem Jodkalium doch diesem so entgegen tretende Wirkungen auf den Organismus ausübe, dass selbst, wie Viele behaupteten, die von einer Mischung des Bromkaliums mit Jodkalium erwarteten Erfolge vollständig ausblieben, und dass es daher durchaus erforderlich sey, beide Haloidsalze völlig rein und frei von einander zu haben und anzuwenden, schliesst

er daran die wohl nicht ganz richtige Behauptung, das noch keine leichten und practischen Reactionen bekannt seyen, um beide Haloidsalze von einander zu unterscheiden und das eine auf einen Gehalt von dem anderen zu prüfen. Er glaubte daher durch Aufsuchen solcher Reactionen einem wesentlichen Bedürfniss abhelfen zu müssen und giebt als Resultate seiner vielseitigen Versuche die folgenden an:

Beide Haloidsalze sind isomorph, farblos und geruchlos, aber während das *Bromkalium* salzig und nur wenig scharf schmeckt, hat das *Jodkalium* einen scharfen, pikanten und metallischen Geschmack. Das *Bromkalium* ist sehr luftbeständig, wogegen sich das *Jodkalium* an der Luft durch frei werdendes Jod leicht gelb färbt und den Geruch nach Jod bekommt. Das *Bromkalium* löst sich leicht in Wasser und nur wenig in Alkohol, das *Jodkalium* dagegen sowohl leicht in Wasser als auch in Alkohol. Das *Bromkalium* gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichweissen (soll wohl „weissen“, beim Zusammensinken „gelblich“ werdenden heissen), in Ammoniakliquor löslichen Niederschlag (Bromsilber), das *Jodkalium* bildet dagegen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen (soll wohl „hellgelben“ heissen), in Ammoniakliquor völlig (?) unlöslichen Niederschlag (Jodsilber). Bleizucker fällt die Lösung von *Bromkalium* weiss, aber die von *Jodkalium* schön gelb. Die Lösung von *Bromkalium* gibt mit Quecksilberchlorid keine bemerkbare Reaction, während die von *Jodkalium* dadurch schön roth gefällt wird. Aus *Jodkalium* scheidet Brom das Jod aus, aber Jod hat auf das *Bromkalium* keine Einwirkung. Salpetersäure, Chlor etc. scheiden aus *Bromkalium* das Brom und aus *Jodkalium* das Jod ab (Schwefelsäure soll dasselbe bewirken, aber doch wohl nur dann, wenn sie $\ddot{N}$ oder einen anderen Wasserstoff bindenden Körper enthält, weil sie sonst nur Wasserstoffsäuren entwickelt, denen der Wasserstoff durch einen anderen dazu verwandten Körper entzogen werden muss.

Man sieht also, dass diese Angaben gerade nichts Neues für uns und selbst einige Unrichtigkeiten einschliessen, und theile ich sie daher hier bloss zur Erinnerung mit. Für die Prüfung des

Bromkaliums auf Jodkalium soll man die Lösung des Salzes mit etwas Stärkekleister und darauf mit salpetriger Salpetersäure versetzen, um die blaue Färbung des Kleisters durch freigemachtes Jod hervorzurufen und für die des

Jodkaliums auf Bromkalium soll man die Lösung des Salzes ganz mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällen und den gewaschenen Niederschlag kalt mit Ammoniakliquor bekandeln, der das Jodsilber ungelöst zurücklässt und das Bromsilber auflöst, welches dann daraus durch Salpetersäure wieder abgeschieden wird. — Diese Prüfung scheint mir für beide Fälle völlig auszureichen und die beste zu seyn, nicht aber, wenn man in beiden Salzen zugleich auch Chlorkalium aufsuchen will, und in diesem Fall dürfte die dazu von Personne (Jahresb. für 1846 S. 77) angegebene Methode mit Kupfervitriol und schwefliger Säure zu empfehlen seyn, welche

Bonnefon auch wohl erwähnt, aber nur als auf Jod und Brom anwendbar beschreibt.

Oxydum Kalicum. Wider alles Erwarten hat Kolb (Compt. rend. LXIV, 861) bestimmt nachgewiesen, dass weder das wasserfreie *Kali* $= \dot{K}$ noch das *Kalihydrat* $= \dot{K}\dot{H}$ entwässertes Kohlensäuregas absorbiren kann, sondern dass diese Absorption nur dann geschieht, wenn ein wenig Wasser mehr, als zur Hydratbildung des Oxyds nöthig seyn würde, eine vermittelnde Rolle dabei ausübt, und zwar in der Art, dass es die Base in Lösung bringt und diese dann die Kohlensäure zur Bildung von kohlensaurem Kali absorbirt.

Ganz dasselbe ist der Fall mit *Natron* und *Natronhydrat*, mit *Baryt* und *Barythydrat*, *Kalk* und *Kalkhydrat* und *Magnesia* und *Magnesiahydrat*, vorausgesetzt dass die genannten Hydrate nicht mehr als 1 Atom Wasser auf 1 Atom Base enthalten. Es ist aber in allen Fällen nicht erforderlich, dass die ganze vorliegende Quantität des Oxyds erst in Lösung gebracht wird, sondern es genügt schon eine nur sehr geringe über das Hydratatom hinausgehende Menge von Wasser, um den Process einzuleiten und in der Art allmälig durch die ganze Masse fortzusetzen, dass diese geringe Menge Wasser eine entsprechende Quantität von dem Oxyd löst, bei der Absorption der Kohlensäure wieder ausgeschieden wird, dann auf eine benachbarte Portion der Base wieder lösend wirkt etc. Daher erfolgt die Absorption der Kohlensäure bei Gegenwart einer so geringen Menge Wasser um so rascher, je leichter die Base löslich ist, und so umgekehrt, daher rascher bei Kali und Natron als bei den erwähnten Erden und von diesen wiederum bei dem Baryt rascher als beim Kalk, und beim Kalk endlich rascher wie bei der Magnesia.

Kali bitartaricum crudum. Die Prüfung des *rohen Weinsteins* auf seinen Werth hat bekanntlich zum Zweck, den Gehalt an sauren weinsauren Kali zu ermitteln, und sind dazu 2 für Techniker berechnete Methoden angegeben, die *eine*, nach welcher man den rohen Weinstein in heissem Wasser auflöst, die Lösung mit Lackmustinctur roth färbt und eine so titrirte Natronlauge bis zum Eintritt der blauen Färbung zufügt, dass man nach den dabei verbrauchten Cub. Cent. auf einer dazu berechneten Tabelle sogleich die Procente von reinem weinsaurem Kali ablesen kann, und die *andere*, nach welcher man den Weinstein vollständig verkohlt und einäschert, die weisse Salzmasse mit Wasser auszieht, die Lösung filtrirt, dann mit titrirter Schwefelsäure genau sättigt und nach der verbrauchten Menge der letzteren den Gehalt an reinem sauren weinsauren Kali berechnet. Wegen der Einfachheit wird von Technikern gewöhnlich das erstere Verfahren angewandt.

Vogel (Buchn. N. Repert. XVI, 554) hat nun beide Methoden vergleichend geprüft und dabei gefunden, dass bei einerlei rohem Weinstein das erstere Verfahren immer einen grösseren Gehalt an reinen sauren weinsauren Kali ausweist, als das letztere, und dass

die Ursache dieser geringeren Gehalts-Ausweisung in einer Reduction und Verflüchtigung von Kalium begründet ist, welche aber je nach der Art und Hitze der Verkohlung und Einäscherung einen ungleichen Grad erreicht. Ist nun aber diese Reduction und Verflüchtigung immerhin auch nur sehr gering, so bietet das erstere Verfahren doch den Vortheil dar, dass es mit der grösseren Einfachheit auch eine grössere Genauigkeit verbindet.

Wenn diese Prüfungen nun auch für technische Verwendungen des Weinsteins völlig so genügen mögen, so können sie natürlich doch ein absolut genaues Resultat nicht gewähren, weil der Weinstein auch sauren weinsauren Kalk, Natron, Ammoniak, Talkerde und Traubensäure enthält (Jahresb. für 1844 S. 93; für 1861 S. 118 und für 1863 S. 100).

Tartarus solubilis. In Folge der Verordnung eines Salzes unter diesem Namen war zwischen einem Gehülfen, der das Recept gemacht und „Kali tartaricum“ ($\dot{H} + 2\dot{K}\bar{T}$) genommen hatte, und dessen Principal, der unter obigem Namen „Tartarus ammoniatus“ ($\dot{K}T + N\dot{H}^4\bar{T} + 2\dot{H}$) verstehen zu müssen glaubte, ein wechselseitiger Widerspruch entstanden, zu dessen Entscheidung Hager von beiden Theilen aufgefordert worden war, wobei sich der Gehülfe auf das im Jahresberichte für 1865 S. 1 unter Nr. 11 aufgeführte neue Lehrbuch der Pharmacie von Ludwig & Hallier berufen hatte, worin Bd. III S. 523 Tartarus solubilis als synonym mit Kali tartaricum erklärt wird. Hager's Urtheil (Pharmaceutische Centralhalle VIII, 299) lautete dann so:

„Tartarus solubilis ist Tartarus ammoniatus, aber nie Kali tartaricum. Die Synonymie in dem Handbuche der Pharmacie ist nur ein Uebersehen bei der Correctur.“

Diese Entscheidung hat dann eine briefliche Reclamation von Seiten Ludwigs hervorgerufen, welche Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 317) mittheilt, zugleich mit seiner Erwiderung darauf.

Ludwig behauptet, dass die Synonymie in seinem Handbuche richtig sey, wovon man sich in Kopp's Geschichte der Chemie Bd. IV S. 350 in der „Pharmacopoea generalis ed. Reinbold & Spielmann von 1783 S. 329 und auch in Geiger's Pharmacopoea universalis“ Bd. II S. 804 überzeugen könne.

In Folge dessen nimmt Hager seinen Nachsatz, das „Uebersehen bei der Correctur“ zurück, aber nicht den ersten Satz, indem seit 100 Jahren der Gebrauch eingeführt worden wäre, unter „Tartarus solubilis“ nur „Tartarus ammoniatus“ zu verstehen, daher *usus est tyrannus!* Diese Erklärnng belegt er dann mit völlig damit übereinstimmenden Stellen aus den Werken von Hermbstädt, Hagen, Dörffurt, so wie mit den Angaben der Pharmacopoeen, unter denen nur die „Ph. austriaca von 1855“ den Tartarus solubilis mit Kali tartaricum gleich stellt. Aus den zuerst erwähnten Werken geht klar hervor, dass Tartarus solubilis von Ursprung an der Tartarus ammoniatus gewesen ist, und die Verwechselung mit Kali tartaricum hat Hager nur bei Schriftstellern

gefunden, welche aus französischen Quellen das „Tartre soluble" herausschöpften, und in Frankreich war allerdings „Tartre soluble" ein Synonym des „Tartre tartarisé".

Hager hat gewiss Recht, wenn er verlangt, dass man in der Pharmacie mit Synonymen sehr vorsichtig vorgehen müsse und am wenigsten noch welche dazu machen dürfe, wie z. B. die Ph. helvetica, welche dem Tartarus boraxatus das Synonym „Tartarus solubilis" beigelegt hat.

Ref. würde ohne Weiteres schon so, wie Hager, geurtheilt haben, weil er seit seiner Lehre vor mehr als 50 Jahren nirgendswo unter Tartarus solubilis etwas anderes als Tartarus ammoniatus verstanden und angewandt gesehen hat, so dass er es nur für einen Irrthum halten kann, wenn in deutschen Ländern Tartarus solubilis und Kali tartaricum für identisch erklärt werden.

Natrium. Natrium.

Natrium sulphuratum. Im vorigen Jahresberichte S. 189 und 190 habe ich über die beiden krystallisirten Hydrate des *Einfach-Schwefelnatriums* von Finger berichtet, welche derselbe mit $Na^2S + 6$ Aq. und $Na^2S + 9$ Aq. repräsentirt, und habe ich dabei diese Formeln nach den in diesen Jahresberichten von Anfang an consequent gebrauchten Atomgewichten der Grundstoffe (für Na=287,44; für S=200,75 und für $\dot{H}$=112,48) in $NaS + 6\dot{H}$ und $NaS + 9\dot{H}$ umgesetzt. In einer sehr freundlichen kritischen Anzeige jenes Berichts erklärt Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 377) nun diese consequente Umänderung der Formeln für ein kleines Missverständniss, indem sie zufolge derselben einfach $NaS + 3\dot{H}$ und $NaS + 9\dot{H}$ geschrieben müssten. Ich kann Herrn Flückiger nur ersuchen, die von Finger sowohl gefundenen als auch nach seinen Formeln berechneten Procente der Bestandtheile in beiden krystallisirten Hydraten mit den vorhin angeführten Atomgewichten vergleichend nachzurechnen; er wird meine Formeln gewiss richtig finden und sich dann vielleicht auch beifälliger wie bei dieser Gelegenheit darüber aussprechen, dass ich in diesen Jahresberichten die eben so einfachen und klaren als sicher verständlichen Atomgewichte der Grundstoffe und Formeln ihrer Verbindungen in der Art, wie sie beim Beginne derselben (1844) allgemein gebräuchlich waren und wie deren Richtigkeit und Bedeutung auch gegenwärtig noch völlig anerkannt werden müssen, fortwährend consequent verfolge und nur zeitgemäss berichtige, aber nicht die in neuerer Zeit darin so häufig und oft nur nach vereinzelten Andeutungen getroffenen und daher schwankenden Veränderungen anwende und mit deren Erörterung den Bericht überlade, um sie in fast jedem folgenden Bericht zu widerrufen und durch andere eben so schwankende zu ersetzen. Die Pharmacie ist eine rein practische Disciplin, worin nicht jeder Betheiligte den riesigen Fortschritten der speculativen Chemie genügend folgen kann und worin daher ganz besonders alles aufgeboten werden

muss, um jeden möglichen Irrthum eben so einfach als sicher zu verhindern, was sicher nicht so bestimmt zu erreichen seyn würde, wenn ich den Bericht mit dem steten Wechsel in den für die Praxis unwesentlichen Ansichten überfüllen wollte. Es besteht darin wahrlich kein hartnäckiges Hängen am Alten, und würde mir ja die Vorlage der wechselnden neuen rationellen, zuweilen selbst an Carricatur erinnernden Formeln viel einfacher und leichter werden als deren Verwandlung in einfache und practische.

Nitroprussidum natricum. Bekanntlich haben Playfair und gleich darauf auch Kyd (Jahresb. für 1850 S. 80) nach ihren analytischen Resultaten für die

Nitroprusside solche Formeln berechnet und aufgestellt, dass wir diese merkwürdigen Körper als Ferrocyanide (z. B. das Wasserstoffeisencyanid $= FeCy^3 + 3HCy$, das Natriumeisencyanid $= FeCy^3 + 3NaCy$ etc.) zu betrachten hatten, worin 1 Atom Blausäure oder 1 Atom Cyanmetall gegen 1 Atom Stickoxydul $= \dot{N}$ ausgewechselt worden sey, die Nitroprussidwasserstoffsäure somit $= FeCy^3 + \dot{N} + 2HCy$, das Nitroprussidnatrium $= FeCy^3 + \dot{N} + 2NaCy$ etc. Nun aber hatte Gerhardt schon vor einigen Jahren die analytischen Resultate obiger Chemiker nachgerechnet und es als richtiger damit übereinstimmend gefunden, wenn man nicht das $\dot{N}$, sondern Stickoxyd $= \ddot{N}$ als eingetretenes Auswechselungsglied darin annehme, die Nitroprussidwasserstoffsäure daher mit $FeCy^3 + \ddot{N} + 2HCy$, das Nitroprussidnatrium mit $FeCy^3 + \ddot{N} + 2NaCy$ etc. ausdrücke, und ist auch seitdem die Zusammensetzung der Nitroprusside in diesem Sinne allgemein anerkannt worden. Inzwischen zeigt jetzt Hadow (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. IV, 341), dass auch das $\ddot{N}$ nicht als Auswechselungsglied darin angenommen werden kann, sondern dass die salpetrige Säure $= \dddot{N}$ eine solche Rolle darin spielt, somit von nun an z. B. die

Nitroprussidwasserstoffsäure $= FeCy^3 + \dddot{N} + 2HCy$, das Nitroprussidnatrium $= FeCy^3 + \dddot{N} + 2NaCy$ etc. geschrieben werden muss.

Diesen Schluss zieht Hadow aus den Resultaten seiner Versuche über die Erzeugung der Nitroprusside aus den Ferrocyaniden durch Behandeln derselben mit den betreffenden Oxydationsstufen des Stickstoffs, indem es ja leicht einzusehen ist, dass die Stufe desselben, welche aus den letzteren entweder 1 Atom Blausäure oder 1 Atom Cyanmetall zu verdrängen, dafür einzutreten und dadurch die Nitroprusside hervorzubringen vermag, in diesen auch fungirend angenommen werden muss. Für diese Versuche wählte Hadow gewiss am zweckmässigsten das Wasserstoffeisencyanid $= FeCy^3 + 3HCy$, weil darin die Auswechselung von 1 Atom Blausäure gegen 1 Atom der Oxydationsstufen von Stickstoff doch am am leichtesten und jedenfalls leichter, wie die von 1 Atom Cyanmetall aus einem Ferrocyanid mit 3 Atomen Cyanmetallen, vor sich gehen müsse, und liess daher in der Meinung, dass das $\dot{N}$ schon

jetzt gar nicht mehr in Frage kommen könne, zunächst $\ddot{N}$ auf das Wasserstoffeisencyanid einwirken, allein es fand weder eine Ausscheidung von Blausäure noch ein Eintritt des $\ddot{N}$, überhaupt also nicht die Bildung von Nitroprussidwasserstoffsäure statt, dagegen erfolgte dieses alles sogleich als er in geeigneter Weise salpetrige Säure darauf wirken liess. Auf diese Erfahrungen gründet nun Hadow die folgende neue Bereitungsweise für das als Reagens auf Schwefel so wichtig gewordene

Nitroprussidnatrium, welches von nun an also mit der Formel $FeCy^3 + \ddot{N} + 2NaCy$ ausgedrückt werden muss und dessen Herstellung nach den bisherigen Methoden (Jahresb. für 1852 S. 106) eben so umständlich und unangenehm als wenig ergiebig und kostbar war.

Zunächst bereitet man eine Lösung von salpetrigsaurem Natron $= \dot{Na}\ddot{N}$ auf die Weise, dass man die nach Liebig's bekannter Methode aus allemal 1 Theil Stärke mit 10 Theilen Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht beim gelinden Erwärmen sich entwickelnde salpetrige Säure in eine starke Natronlauge bis zur völligen Sättigung einleitet und dann den Gehalt an $\dot{Na}\ddot{N}$ darin mit übermangansaurem Kali bestimmt (Jahresb. für 1860 S. 180). Dann werden 2 Lösungen hergestellt, die *eine* durch Auflösen von 332 Grains von dem leicht zugänglichen Kaliumeisencyanid $= FeCy^3 + 3KCy$ und 800 Grains Essigsäure in $^1/_2$ Pinte siedendem Wasser, und die *andere* durch Auflösen von 164 Grains Quecksilberchlorid und 80 Grains wahrem salpetrigsauren Natron in $^1/_2$ Pinte kaltem Wasser (fällt die letztere Lösung nicht klar aus, so muss ein wenig Essigsäure zugesetzt werden). Diese kalte Lösung giesst man nun zu der ersteren heissen, wobei die Mischung zuerst trübe, aber bald nachher wieder klar wird. Dann erhält man die Mischung einige Stunden lang bei $+60°$ warm, wenn nöthig unter zeitweisem Zusatz von etwas salpetrigsaurem Natron und Essigsäure, bis das Kaliumeisencyanid völlig verschwunden ist. Dann kann man sie einkochen, bis sie beim Erkalten zu einem dicken Teig erstarrt, und die richtige Concentration ist getroffen, wenn aus dem zerrührten Teige beim Pressen zwischen Leinwand ein blasser, vorzugsweise essigsaures Kali enthaltender Syrup ausgedrückt werden kann. Nach dem Auspressen hat man dann eine perlartig aussehende Masse, die man in möglichst wenig aber doch so vielem heissen Wasser löst, dass beim Erkalten daraus Cyanquecksilber in *farblosen* perlglänzenden Schuppen ohne Krystalle von Nitroprussidnatrium anschiesst. Man lässt die Krystallmasse auf Leinwand abtropfen, presst sie aus und verdunstet die tief rothe Flüssigkeit weiter, worauf eine reichliche Menge von Nitroprussidnatrium daraus anschiesst, welches noch mehr oder weniger Cyanquecksilber in Gestalt von perlglänzenden Schuppen beigemengt enthält. Mittelst eines mässig groben Haarsiebes lässt sich das in Prismen krystallisirende Nitroprussidnatrium von dem Cyanquecksilber trennen, und die Prismen lassen sich dann ganz rein waschen, indem man in

der mit dem Cyanquecksilber durchgegangenen Flüssigkeit das Cyanquecksilber sich absetzen lässt und die davon abgegossene Flüssigkeit zu dem Waschen gebraucht. Das Abdunsten der Mutterlauge und dieselbe Art der Behandlung neuer gemischter Krystall-Anschüsse kann darauf so oft wiederholt werden als die Ausbeute noch lohnend ist.

Der Process kommt also darauf zurück, dass man aus dem Kaliumeisencyanid 1 Atom Cyankalium in Cyanquecksilber und essigsaures Kali verwandelt wegnimmt, dasselbe durch 1 Atom $\ddot{N}$ ersetzt und zugleich die übrigen beiden Atome Cyankalium ebenfalls in essigsaures Kali und Chlorkalium einerseits und in 2 Atome Cyannatrium anderseits umsetzt, welche letzteren dann mit $FeCy^3$ und $\ddot{N}$ verbunden das Nitroprussidnatrium constituiren.

Das dabei erhaltene Cyanquecksilber kann, wenn es keine andere Anwendung findet, auch durch Destillation mit Salzsäure in Blausäure und in wieder anwendbares Quecksilberchlorid verwandelt werden.

In Rücksicht auf die bekannte Anwendung des Nitroprussidnatriums als Reagens auf Schwefel bemerkt Hadow, dass die Reaction nur mit einfachen Schwefelmetallen gut auftrete, aber um so weniger deutlich ausfalle, je höhere Schwefelungsstufen derselben unterworfen würden; dass aber dieser Uebelstand beseitigt werden könne, wenn man die gelbe Lösung der Multisulfurete mit einer zu ihrer Entfärbung hinreichenden Menge von Cyankalium erwärme, worauf dann die schön carminrothe Färbung richtig eintreffe.

Hydratum natricum. Bei Gelegenheit einer ausführlichen Untersuchung über die *Sulfurete von Alkalimetallen* (Schöne: Ueber die Verbindungen des Schwefels mit Alkalimetallen. Dissertatio inauguralis. Göttingen 1866—1867), deren Resultate ich hier der Chemie anheimstellen muss, hatte Schöne auch ein *krystallisirtes Natronhydrat* in der Meinung darzustellen gesucht, dass darüber noch weiter Nichts bekannt sey als die auf die Existenz eines solchen hindeutende Angabe im Gmelin's Handbuch der Chemie 5 Aufl. II, 76: „Das Natron schiesst bei starker Kälte aus seiner wässrigen Lösung in farblosen, vierseitigen und leicht schmelzbaren Tafeln an." Inzwischen war bereits ein solches krystallisirtes Natronhydrat von Hermes (Jahresb. f. 1863 S. 101) dargestellt, beschrieben und nach der Formel $\dot{N}a\dot{H}^8$ zusammengesetzt gefunden worden.

Nun aber hatte Schöne zu seinen Versuchen aus einer der renomirtesten chemischen Fabriken ein angeblich reines Natronhydrat bezogen und damit unter denselben aber auch unter abgeänderten Verhältnissen ein krystallisirtes Hydrat erhalten, welches er nach der Formel $\dot{N}a\dot{H}^5$ zusammengesetzt fand, und dessen Zusammensetzung also ganz der des bekannten krystallisirten Kalihydrats $=\dot{K}\dot{H}^5$ entsprach.

Die Uebereinstimmung des Natrons mit dem Kali, welche sich dadurch herausgestellt hatte, während dasselbe sonst in seinen Ver-

bindungsverhältnissen bekanntlich sehr vielseitig davon abweicht, war so auffallend, dass Schöne später veranlasst wurde, das zu seinen Versuchen angewandte Material zu prüfen, wobei sich das Resultat seiner Versuche als ein Irrthum ergab, indem ihm nicht Natronhydrat, sondern Kalihydrat gegeben worden und das dargestellte krystallisirte Hydrat nicht Natronhydrat, sondern Kalihydrat gewesen war. Die Verhandlungen darüber sind in der „Zeitschrift für Chemie X, 371, 383 u. 500" ausführlicher mitgetheilt worden.

Natron sulphurosum und *Natron hyposulphurosum*. Nachdem O. Polli (Journ. de Pharmacologie XXII, 104) daran erinnert hat, wie er diese beiden Salze 1861 als antifermentative Mittel bei zymotischen Krankheiten erkannt und mit so wichtigen Erfolgen angewandt habe, dass sich die Anwendung derselben über die Grenzen von Italien hinaus überall verbreitet und man dabei wegen des besseren Geschmacks etc. die *schwefligsaure* und *unterschwefligsaure Magnesia* noch zweckmässiger befunden hätte (Jahresb. für 1863 S. 110 und für 1864 S. 269), macht er darauf aufmerksam, dass alle diese Salze, wenn damit der Zweck erreicht werden solle, auch richtig beschaffen und völlig rein seyn müssten, dass dieses aber mit denen, welche als Fabrikproducte aus Paris, Marseille, Lyon, Wien und Darmstadt in Italien eingeführt würden, mehr oder weniger nicht der Fall wäre. Besonders soll dieses der Fall seyn mit den beiden Salzen von der Magnesia und mit *schwefligsaurem Ammoniak*, welches er ebenfalls sehr zweckmässig befunden hat. So bekam er aus Deutschland 1) ein schwefligsaures Ammoniak, welches nach seiner Prüfung nur schwefelsaures Ammoniak war; 2) eine schwefligsaure Magnesia, welche zur Hälfte schwefelsaure Talkerde war und $^1/_3$ schwefligsaure Kalkerde enthielt; 3) eine unterschwefligsaure Kalkerde, welche sich fast ganz in schwefligsaure und in schwefelsaure Kalkerde verwandelt hatte; 4) ein unterschwefligsaures Natron, welches nur schwefligsaures Natron war, und 5) ein schwefligsaures Natron, welches zur Hälfte schwefelsaures Natron war. Ferner theilt er eine briefliche Angabe von Cl. Asperti mit, welcher aus Berlin schwefligsaures Natron und schwefligsaure Magnesia bezogen hatte, welche sich bei der Prüfung das erstere als schwefelsaures Natron und die letztere als schwefelsaure Magnesia herausstellten, und beide wiesen keine Spur von schwefliger oder von unterschwefliger Säure aus.

Ich theile diese Angaben mit, um Pharmaceuten zu veranlassen, diesen so wichtig gewordenen Salzen die gebührende Aufmerksamkeit zu widmen, damit sie wenigstens nicht durch solche fehlerhafte Präparate in den Ruf von unsicheren oder gar nutzlosen Heilmitteln verfallen.

Natron hypophosphorosum $=\dot{N}a\dot{P}$. Gleichwie Berlandt (Jahresb. für 1865 S. 107) hat auch Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 338) gefunden, dass dieses Salz so wie es im Handel vorkommt, gewöhnlich sehr unrichtig beschaffen und für den medicinischen Gebrauch unzulässig ist, und er gibt daher eine

Bereitung an, nach welcher dasselbe leicht völlig rein und tadelfrei selbst hergestellt werden kann. Diese Bereitungsweise ist ungefähr dieselbe wie die nach Berlandt mitgetheilte, nur etwas specieller abgehandelt, daher ich sie hier folgen lasse:

Man erwärmt eine reine Natronlauge von 1,325 bis 1,328 spec. Gewicht in einem weitmündigen Kolben bis zu +125°, trägt für alle mal 17 Theile der Lauge 1 Theil Phosphor in kleinen Stückchen nach einander hinein und erwärmt dann so lange als noch selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas davon weggeht. (Um dadurch nicht incommodirt zu werden, versieht man den Kolben mittelst eines Korks mit einer fein ausgezogenen Glasröhre, um das dadurch wegströmende Gas vor der Spitze derselben anzuzünden und verbrennen zu lassen.) Nach vollendeter Entwickelung des Gases giesst man die erkaltete Lauge von dem ungelösten Phosphor klar ab, leitet 1 Stunde lang einen Strom von Kohlensäuregas in dieselbe, verschliesst luftdicht und lässt sie 24 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln im Keller ruhig stehen. Dann bringt man für jedes Pfund angewandter Natronlauge 15 Gran reines doppelt kohlensaures Natron hinein, schüttelt bis zum Auflösen desselben gut durch, lässt wieder 24 Stunden lang in einer Temperatur von 22 bis 24° stehen, fügt nochmals, aber jetzt nur 10 Gran doppelt kohlensaures Natron hinzu, schüttelt bis zur Lösung desselben und verdunstet auf einem Sandbade unter stetem Umrühren bis zur Trockne (auf eine dabei leicht vorkommende heftig explodirende Zerstörung des Salzes — Jahresb. für 1859 S. 94 u. 98 — macht Werner nicht aufmerksam). Die trockne und erkaltete Salzmasse behandelt man mit eben so viel Alkohol (wie stark?) als ursprünglich Natronlauge angewandt war, indem man sie damit aus der Schale in einen Kolben spült, und dann wohlverschlossen 72 Stunden lang bei +18 bis 20° maceriren lässt. Die gebildete Lösung wird nun von dem ungelösten Salz abfiltrirt, von dem Filtrat die Hälfte des Alkohols abdestillirt und der Rest desselben dann auf einem Wasserbade davon abdunsten gelassen, wobei nun das reine unterphosphorigsaure Natron zurückbleibt. Werner nennt dieses Salz „*Natron hypophosphoricum*“, ein Name der unrichtig ist und leicht Missverständnisse veranlassen könnte.

Natron carbonicum crudum. Bei der Prüfung der *Soda* auf kaustisches und auf kohlensaures Natron begeht man nach Frisch (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 52) einen erheblichen Fehler, wenn sie, wie gewöhnlich, zur Bestimmung des Gehalts an Wasser mit Glühen derselben begonnen wird, indem das kaustische Natron gerade in der Hitze so lebhaft Kohlensäure anzieht, dass dadurch eine Differenz von mehreren Procenten resultiren kann. Um diesen Fehler zu vermeiden, ist es nicht erforderlich, das Glühen in einer Kohlensäure-freien Atmosphäre vorzunehmen, sondern man braucht nur den Gehalt an Kohlensäure in der Soda direct und nach dem Glühen wieder zu bestimmen, und man wird in dem letzten Falle beträchtlich mehr Kohlensäure erhalten wie in dem

ersten. Die Differenz einerseits zwischen den Wägungen vor und nach dem Glühen und anderseits zwischen der zuerst und der zuletzt gefundenen Kohlensäure ergibt dann den Gehalt an Wasser, während sich der Gehalt an kohlensaurem Natron nach der zuerst gefundenen Kohlensäure leicht berechnen lässt.

Die Bestimmung des Gehalts an kaustischem Natron geschieht dann wie gewöhnlich durch Titriren oder besser durch Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, Eintrocknen, Glühen und Wiederbestimmung der Kohlensäure, aus deren nun grösserer Menge der Gehalt an kaustischem Natron abgeleitet wird.

Lithium. Lithium.

Vorkommen. Nahe bei Redrutte in Cornwall ist eine Therme entdeckt, welche aus einer Tiefe von etwa 230 Faden hervorbricht, eine Temperatur von +50° besitzt, ein specif. Gewicht von 1,007 bei +15° hat und welche nach der Analyse von Miller (Poggend. Annal. CXXIII, 659) in 1 Gallon oder 4,543 Liter enthält:

Chlorlithium . .	26,05	Grains
Chlorkalium . .	14,84	„
Chlornatrium . .	363,61	„
Chlormagnesium .	8,86	„
Chlorcalcium . .	216,17	„
Schwefelsauren Kalk	12,27	„
Kieselsäure . . .	3,65	„

und ausserdem

Chlorcäsium.	Kohlensäuregas	8,91	Cub. Z.
Eisenoxyd.	Sauerstoffgas	1,72	„
Manganoxyd.	Stickgas	5,30	„
Thonerde.			

Da diese Therme in einer Menge hervordringt, dass ihr Wasser innerhalb 24 Stunden ungefähr 800 Pfund Chlorlithium aus dem Innern der Erde mitbringt und diese Quantität daraus gewonnen werden kann, so darf sie unter allen Mineralwassern als die reichste Quelle für die Gewinnung von Lithion angesehen werden.

Lithion santonicum. Das *santoninsaure Lithion*, wie es sich bei therapeutischen Versuchen von Frosini Merletta, Mialhe, Guepin etc. gegen gewisse Uebel, namentlich gegen Harnconcretionen, so heilsam herausgestellt hat, dass es wohl bald allgemein verordnet werden dürfte, wird nach einer aus dem „Monit. scientif.“ entnommenen Mittheilung im „N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 37“ auf die Weise bereitet, dass man Santonin in 26volumprocentigem Alkohol auflöst, die Lösung mit einer hinreichenden Menge kohlensaurem Lithion behandelt und zum Krystallisiren verdunstet, wobei es in prismatischen Nadeln anschiesst.

Offenbar ist das Verfahren nur in allgemeinen Zügen angegeben, und erlaubt sich Ref. die Bemerkung daran zu knüpfen, dass kohlensaures Lithion in Alkohol unlöslich ist, dass man also die Lösung des Santonins in dem schwachen Weingeist so lange mit

kohlensaurem Lithion zu digeriren haben wird, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und überschüssiges kohlensaures Lithion nicht mehr aufgelöst wird, und dass man den Ueberschuss dann vor dem Abdunsten abzufiltriren hat. Ein ungefährer Maasstab für die relativen Mengen beider Materialien geben die Atomgewichte derselben an die Hand: ist das Santonin $= C^{30}H^{36}O^{6} = 3078,24$, das kohlensaure Lithion $= \dot{L}\ddot{C} = 462,807$ und das santoninsaure Lithion nach der Formel $\dot{L} + C^{30}H^{36}O^{6}$ zusammengesetzt, so bedürfen alle Mal 133 Theile Santonin nur 20 Theile kohlensaures Lithion.

Ammonium. Ammonium.

Weyl (Poggend. Annal. CXXXI, 524—554) hat seine wichtigen Forschungen über die chemische Bedeutung des bisher noch immer als Metall betrachteten

Ammoniums $= NH^{4}$ fortgesetzt und die wiederum ferner erzielten Resultate mitgetheilt, welche sich somit an die im Jahresberichte für 1864 S. 146 vorgelegten merkwürdigen Erfolge unmittelbar anschliessen. Für dieses Mal betreffen sie die chemischen Verhältnisse und Verbindungen des

Tetramercurammoniumoxyds $= NHg^{4} + O$. Da ich nun bereits in meinem eben citirten Referate die Grundbegriffe der neuen Theorie über die chemische Natur des Ammoniums schon ausführlich vorgelegt und mit Weyl's Thatsachen motivirt habe, in so weit meiner Ansicht nach jeder gebildete Pharmaceut von der wesentlichen Veränderung in unserer bisherigen Betrachtungsweise der rationellen Natur des Ammoniaks, Ammoniums und deren Verbindungen theoretische Kenntnisse zu nehmen hat, und da schon die frühere Abhandlung in einem weiter gehenden Grade und die neue Arbeit noch viel mehr der Chemie als Wissenschaft angehört, so glaube ich hier mit einer Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse aus der letzteren völlig zu genügen.

Wirkt Ammoniakliquor auf Quecksilberoxyd, Quecksilberoxyjodid und Quecksilberoxychlorid, so entstehen Producte, welche als Derivate von Tetramercurammonium angesehen werden können.

Wirkt dagegen gasförmiges Ammoniakgas bei etwa +130° auf Quecksilberoxychlorid und Quecksilberoxyjodid, so erzeugen sich die von Kane und Rammelsberg schon untersuchten Körper, welche als Derivate eines Oxymercurammoniums oder als Mercuramido-Oxyjodid aufzufassen sind.

Lässt man gasförmiges Ammoniak bei +190° auf Quecksilberoxyd wirken, so bildet sich ebenfalls, wie bei der Einwirkung von Ammoniakliquor, das Oxyd des Tetramercurammoniums.

Kommen endlich gasförmiges Ammoniak und Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zur Wechselwirkung auf einander, so geht aus deren Vereinigung ein Product hervor, welches als das Trihydrat von dem Tetramercurammoniumoxyd zu betrachten ist und aus welchem bei 80° zwei und bei +100° alle 3 Atome Was-

ser weggehen, mit Zurücklassung des wasserfreien Tetramercurammoniumoxyds.

Liquor Ammonii caustici. Ueber das Verhalten des *Ammoniakliquors* gegen die verschiedenen Formen der *Kieselsäure* hat Pribram (Wittstein's Vierteljahrsschrift XVI, 30) eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ausweisen, dass diese sich in nicht unbeträchtlicher, aber je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit ungleicher Menge darin auflöst und dann hartnäckig davon zurückgehalten wird.

So löst sich 1 Theil von der natürlichen wasserfreien Kieselsäure (Quarz) in 6000, von der künstlichen wasserfreien Säure in nur 260, von der trocknen wasserhaltigen Säure in 330 und von der gallertartigen Kieselsäure in 140 Theilen Ammoniakliquor, der 10 Proc. Ammoniak $= NH^3$ enthält. In den beiden letzten Fällen sind jedoch die 330 und 140 Theile auf 1 Theil wasserfreie Kieselsäure berechnet.

An der Luft verlieren diese Lösungen allmälig Ammoniak, ohne dabei Kieselsäure abzuscheiden, und wenn sie dann schliesslich keine Reaction auf freies Ammoniak mehr geben, so enthalten sie $\dot{N}H^4\ddot{S}i^4$ in noch völlig klarer Lösung.

Beim Kochen geben diese Lösungen ungefähr $^{19}/_{20}$ ihres Ammoniak-Gehalts ab, ebenfalls ohne Ausscheidung von Kieselsäure; die Flüssigkeit ist dann noch völlig klar, ungeachtet sie jetzt auf etwa 80 Atome Kieselsäure nur noch 1 Atom Ammoniumoxyd enthält.

Dasselbe merkwürdige Atomen-Verhältniss besitzt auch die Masse, welche zurückbleibt, wenn man jene Lösungen an der Luft freiwillig verdunsten und völlig austrocknen lässt, aber Wasser löst von der so erhaltenen trocknen Masse nur Spuren auf.

Diese Thatsachen begründen, wie Pribram noch hinzufügt, eine wichtige Anwendung, nicht allein um die natürliche Einführung der Kieselsäure in lebende Gewächse zu erklären, sondern auch um die Kieselsäure für den inneren medicinischen Gebrauch in die mildeste aufgelöste Form zu bringen. Ob dann die durch Abdunsten des Ammoniaks an der Luft entstehende Lösung von $\dot{N}H^4\ddot{S}i^4$ oder die durch Kochen endlich erzielte Lösung von $\dot{N}H^4\ddot{S}i^{80}$ zum Einnehmen zweckmässiger ist, müssen natürlich Aerzte erproben; eine von beiden kann Pribram wohl nur verstanden haben.

Jodetum ammonicum. Nachträglich habe ich hier zu berichten, dass die im Jahresberichte für 1862 S. 123 angeführte Bereitungsweise des *Jodammoniums* durch doppelte Zersetzung gleicher Atome von Jodkalium und schwefelsaurem Ammoniak sowohl von Jacobson (N. Jahrbuch für Pharmacie XX, 90) als auch von Babcock (Chemic. News. April 1864 und Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 858) wiewohl für photographische Zwecke, so ohnstreitig doch auch zur etwaigen medicinischen Verwendung sehr zweckmässig befunden und in der Ausführung specieller beschrieben worden ist, wie folgt:

Man vermischt allemal 5 Theile reines Jodkalium mit 2 Theilen schwefelsaurem Ammoniak (wasserfreiem oder, aber wegen des Wassergehalts unzweckmässiger, 2¼ Theil krystallisirtem $=\dot{N}H^4\dddot{S}+\dot{H}$), löst das Gemisch unter Erhitzen in 4 Theilen Wasser auf, lässt erkalten, setzt 1 Theil 95procentigem Alkohol dazu und lässt nach gehörigem Durchschütteln oder durchrühren gut verschlossen an einem möglichst kühlen Orte 12 Stunden lang ruhig stehen. Das durch die wechselseitige Zersetzung entstandene schwefelsaure Kali hat sich dann vollständig im krystallinischen Zustande ausgeschieden, so dass sich die anderseits gebildete concentrirte Lösung von Jodammonium sehr leicht und vollständig davon abfiltriren und mit Alkohol-haltigem Wasser daraus nachwaschen lässt, um sie nun zum Krystallisiren zu verdunsten. Um dieses bekanntlich an der Luft so leicht veränderliche Salz rein weiss und richtig beschaffen zu erhalten, räth einerseits Jacobsen, der zu verdunstenden Flüssigkeit etwas von einem mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol zuzusetzen und das Verdunsten derselben in einem Raume vorzunehmen, worin sie weder mit sauren Dämpfen noch mit Chlorgas in Berührung kommen kann, und anderseits Babcock, das Verdunsten im Dunklen oder des Abends bei Gaslicht vorzunehmen. So erzielt und dann völlig ausgetrocknet soll das Jodammonium sehr stabil seyn und selbst lange Zeit das Sonnenlicht vertragen. — Von 5 Theilen Jodkalium soll man 4 Theile Jodammonium erhalten (nach der Rechnung sollte die Ausbeute 4,364 Theile betragen).

Calcium. Calcium.

Calcaria usta. Dass die *Kalkerde* aus der Luft zunächst begierig Wasser aufnimmt, um damit das pulverförmige Hydrat $=\dot{C}a\dot{H}$ zu bilden, und dass sie alsdann das Wasser gegen Kohlensäure wieder auswechselt, anfangs ziemlich rasch aber dann immer langsamer, so dass bei einer kleinen Menge die völlige Verwandlung von $\dot{C}a\dot{H}$ in $\dot{C}a\ddot{C}$ sogar einen Zeitraum von 3 Jahren bedarf, wissen wir schon lange aus den genauen Versuchen von Wittstein (Jahresb. für 1856 S. 100), woraus folgte, dass Fuchs, indem er behauptete, dass die Auswechselung von Wasser gegen Kohlensäure nur bis zur Bildung von $\dot{C}a\ddot{C}+\dot{C}a\dot{H}$ erfolge, die Kalkerde nicht lange genug der Luft ausgesetzt hatte.

Ueber die Verwandlung der Kalkerde in kohlensauren Kalk hat nun auch Vogel (Buchn. N. Repert. XVI, 556) einen Versuch angestellt, bei dem er auf die vorhergehende Bildung von Kalkhydrat keine Rücksicht nimmt, sondern nur 16,008 Grammen Kalkerde in einem nur mit Löschpapier überbundenem Glase mit einer 7 Centimeter weiten Oeffnung in einem verschlossenen Schranke 10 Jahre lang stehen liess. Nach dieser langen Zeit prüfte er die Kalkerde nach dem Trocknen bei +100° auf die absorbirte Menge von Kohlensäure und fand, dass sie nur erst 11,5 Procent betrug,

also noch nicht einmal so viel, wie die Formel $\dot{Ca}\ddot{C}+\dot{Ca}\dot{H}$ von Fuchs fordert, und nur erst etwa 1/4 von der, welche die Kalkerde zu $\dot{Ca}\ddot{C}$ binden kann, d. h. etwa 44 Procent. Vogel räumt selbst ein, dass wohl der beschränkte Zutritt von Luft die Absorption von nur so wenig Kohlensäure bedingt habe, aber er nimmt doch nach Fuchs' und seiner Erfahrung an, dass die Absorption der Kohlensäure eine gewisse Grenze habe, wahrscheinlich bis zur Bildung von $\dot{Ca}\ddot{C}+\dot{Ca}\dot{H}$, und dass er diese dann nicht mehr überschreite. Ihm scheinen demnach die Versuche von Wittstein darüber nicht bekannt gewesen zu seyn, und er würde wahrscheinlich zu demselben Resultat gekommen seyn, wenn er die Kalkerde auch nur 3 Jahre in dünnerer Schicht der Luft zugänglicher ausgesetzt hätte, indem es gewiss nicht denkbar ist, dass $\dot{Ca}\dot{H}$ an kohlensäurehaltiger Luft nicht ganz, sondern nur zur Hälfte in $\dot{Ca}\ddot{C}$ übergehen sollte.

Calcaria sulphurica. Die Löslichkeit der *schwefelsauren Kalkerde* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist von Poggiale (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. V, 86) auf's Neue genau untersucht worden. Eine gesättigte Lösung enthält an wasserfreier schwefelsaurer Kalkerde nach Procenten bei

0°	0,205	+50°	0,251
+ 5°	0,219	60°	0,248
12°	0,233	70°	0,244
20°	0,241	80°	0,239
30°	0,249	90°	0,231
35°	0,254	100°	0,217
40°	0,252		

Die Löslichkeit nimmt mithin von 0° bis +35° allmälig zu und von da wiederum ab, so dass eine bei +100° gesättigte Lösung ungefähr dieselbe Menge von schwefelsaurer Kalkerde enthält wie bei +5°. — Die gelösten Procente dieses Salzes betreffen wasserfreie $\dot{Ca}\dddot{S}$, aber nicht den gewöhnlichen wasserhaltigen Gyps $=\dot{Ca}\dddot{S}+2\dot{H}$.

Calcaria hypophosphorosa. Wie aufmerksam man auch bei dem Dispensiren dieses Salzes (Jahresb. für 1861 S. 124) sein muss, lehrt ein von Popelemon (Journ. de Pharm. d'Anvers. XXIII, 1) mitgetheilter Vorfall. Ein Arzt hatte folgende Pulver verordnet:

R. Hypophos. calc. 0,15
Chlorat. potass. 0,25
Lactat. Ferri 0,02
m. f. pulv. et dent. tales 15

Der Receptarius reibt die 15fache Menge der 3 Salze ganz arglos zusammen, um das Gemisch dann in 15 gleiche Theile zu theilen etc. Kaum aber hat er das Zusammenreiben begonnen, als schon eine furchtbare Explosion erfolgt, wobei Gesicht und Hände so verbrannt wurden, dass er 15 Tage lang arbeitsunfähig war.

Die Ursache liegt offenbar darin, dass das Gemisch eine Art Schiesspulver werden musste, in welchem der aus dem chlorsauren

Kali resultirende Sauerstoff auf die unterphosphorige Säure in dem Kalksalze und auch auf die Milchsäure in dem Eisensalze momentan oxydirend wirkt.

Der Arzt entschuldigte sich mit seiner Unkenntniss, und der junge Pharmaceut hatte das Gefahrvolle auch nicht gewusst, und da ein Principal nicht immer zugegen seyn könne, so ist Popelemon der Meinung, dass so gefährliche Sachen, wie chlorsaures Kali und Schiesswolle, mit in die Verzeichnisse von gefährlichen Substanzen der Pharmacopoeen aufgenommen werden sollten. — Wir, glaube ich, würden so urtheilen: wer so etwas noch nicht zu beurtheilen fähig ist, darf noch nicht allein arbeiten gelassen werden, am wenigsten receptiren.

Calcaria acetica cruda. Bekanntlich kommt dieses aus rectificirtem Holzessig mit Kalk oder Kreide im Grossen bereitete Kalksalz im Handel sehr verschiedenartig oder sehr ungleich rein vor, während doch der Handelswerth nur durch den Gehalt an Essigsäure darin bedingt wird, der also bestimmt werden muss, wenn jener festgestellt werden soll.

Nach Fresenius (Zeitschrift für analyt. Chem. V, 315) kann diese Prüfung bei den Arten, welche keine brenzliche Stoffe enthalten, einfach dadurch geschehen, dass man sie in Wasser löst, ungelöst bleibende Kalksalze etc. abfiltrirt, in der Lösung den Kalk bestimmt und nach diesem die Essigsäure berechnet.

Dagegen gibt dieses Verfahren bei den Arten, welche brenzliche Stoffe enthalten, kein richtiges Resultat, weil auch lösliche Kalkverbindungen derselben mit in die Lösung gelangen, der Gehalt an Essigsäure mithin zu gross gefunden wird. In diesen Fällen bleibt nach Fresenius nichts Anderes übrig, als eine Abdestillation der Essigsäure und deren Bestimmung im Destillat. Salzsäure eignet sich nicht dazu, weil ein gewisser Theil davon mit übergeht, der die Bestimmung der Essigsäure weitläufig macht und jedenfalls erschwert. Schwefelsäure kann ebenfalls keine Anwendung dazu finden, weil sich dieselbe, wenn sie am Ende der Destillation concentrirt wird, durch die brenzlichen Stoffe mehr oder weniger zu schwefliger Säure reducirt, die mit übergeht und ähnliche Uebelstände, wie die Salzsäure im Gefolge darbietet.

In einem solchen Falle hat nun Fresenius die Phosphorsäure sehr geeignet befunden. In einem zweckmässigen Destillir-Apparate übergiesst man z. B. 5 Grammen des zu prüfenden essigsauren Kalks mit 50 Cub. Cent. Wasser und 50 Cub. Cent. einer von Salpetersäure freien Phosphorsäure, welche 1,2 spec. Gewicht hat, destillirt bis zur Trockne, und darauf noch 2 Mal nach einander 50 Cub. Cent. Wasser über dem Rückstand ab, um alle frei gewordene Essigsäure in die Vorlage überzuführen. In dem erhaltenen Destillate wird nun die Essigsäure mit titrirter Natronlauge oder Kalkwasser bestimmt, über welche schon bekannte Bestimmung auch noch weiter unten bei „Acetum crudum“ neue Erfahrungen vorkommen. Da jedoch ein roher essigsaurer Kalk auch Chlorcal-

cium enthalten und durch die Phosphorsäure daraus Salzsäure hervorgebracht und mit überdestillirt worden seyn kann, so muss man die abdestillirte Essigsäure mit Silberlösung darauf prüfen und damit, wenn dadurch mehr als eine schwache Trübung bewirkt wird, die Salzsäure aus einem Theil des Destillats bestimmt und von der Essigsäure abgezogen werden.

Auf diese Weise fand Fresenius in einer Handelsprobe nur 62,61 und bei einer Wiederholung 62,85 Procent wahrer essigsaurer Kalkerde.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia sulphurica. Die Gewinnung der *schwefelsauren Talkerde* nach Mirus (Jahresb. für 1866 S. 197) aus der Flüssigkeit, welche bei der Fabrikation der künstlichen Mineralwasser durch Auflösen von Magnesit in Schwefelsäure als Nebenproduct erhalten wird, ist von Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmac. XXVIII, 13) sehr practisch befunden worden, nur wollte ihm dabei die Abscheidung des Eisens durch Schwefelcalcium nicht gelingen, weil das Eisen als Oxyd und als Oxydul in der Flüssigkeit vorhanden ist, wovon das Schwefelcalcium wohl das erstere, aber nicht das letztere ausscheidet, und ausserdem Kalk hineinbringt. Er versuchte daher hierbei das Schwefelcalcium durch das aus Schwerspath durch Glühen mit Kohle bereitete Schwefelbarium zu ersetzen, und er erreichte damit seinen Zweck so vollkommen, dass er dasselbe anstatt des Schwefelcalciums anzuwenden empfehlen zu müssen glaubt, indem dadurch nicht bloss alles Eisen ausgeschieden, sondern auch weder Kalk noch etwas anderes hineingebracht wird.

Magnesia sulphurosa. Die *schwefligsaure Magnesia* hat Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmac. XVI, 49) nach der schon früher bekannten und auch nach der von Hager (Jahresb. f. 1863 S. 49) erprobten und empfohlenen Bereitungsweise nie rein weiss erhalten können, und nach den darüber dann angestellten Versuchen glaubt er die folgende als zweckmässiger erkannt zu haben und empfehlen zu können.

Man versetzt die Lösung von 1 Atom schwefligsaurem Natron $= \dot{Na}\ddot{S} + 10\dot{H} = 1912{,}99$ (oder 5 Gewichtstheilen) in möglichst wenig heissem Wasser mit der Lösung von 1 Atom schwefelsaurer Talkerde $= \dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H} = 1538{,}3$ (oder 4 Gewichtstheilen) in möglichst wenig Wasser und lässt nach gehörigem Durchschütteln oder Durchrühren erkalten, wobei sich die Mischung in einen Krystallbrei verwandelt, den man auf einem geeigneten Colirtuch abtropfen, dann auspressen und in gelinder Wärme trocknen lässt. Auf diese Weise bekam Sticht aus 123 Pfund schwefelsaurer Talkerde 69 Pfund eines blendend weissen Präparats.

Inzwischen handelt es sich hier, gleichwie überall, nicht allein um die Auffindung einer einfacheren und zweckmässiger erscheinenden Bereitungsweise, sondern dieselbe muss auch ein Product

liefern, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das, welches ursprünglich angewandt worden ist und die Erfolge herausstellte, derentwegen es immer allgemeiner verordnet wird. Aber darüber scheint mir noch nichts festgestellt zu seyn. Nach den in den Lehrbüchern der Chemie etc. nur kurz und verschieden vorkommenden Angaben schienen nach der früheren und auch von Hager befolgten Methode aus schwefliger Säure und kohlensaurer Magnesia je nach den Umständen zweierlei Salze, nämlich $\dot{Mg}\ddot{S}$ und $\dot{Mg}\ddot{S}^2$ mit einem ungleichen Wassergehalt, und also auch Gemenge davon erhalten werden zu können. So erhielt Muspratt dabei ein Salz $=\dot{Mg}\ddot{S}+3\dot{H}$ und Rammelsberg ein Salz $=\dot{Mg}\ddot{S}+6\dot{H}$. Die letztere Formel gibt auch Hager für das von ihm erhaltene Salz an, ohne dieselbe auf eine specielle Analyse zu stützen. Dieselbe Zusammensetzung scheint das Salz von Sticht offenbar nicht haben zu können, weil er dann nicht 69 sondern nach Rechnung 106 Pfund davon hätte erhalten müssen, und ein so grosser Verlust von 37 Pfund durch Aufgelöstbleiben in der Mutterlauge wohl nicht wahrscheinlich ist. Nach Sticht's Verfahren konnte gewiss nur das neutrale Salz entstehen, und ist dasselbe $=\dot{Mg}\ddot{S}+3\dot{H}$, so hätte er davon 79 Pfund bekommen müssen, also einen Verlust an 10 Pfund durch Aufgelöstbleiben gehabt haben, der schon eher erklärlich erscheint. Aber Sticht hat das von ihm hergestellte Salz weder analysirt noch eine Zusammensetzungsformel dafür angegeben.

Die hier angedeuteten und sich von selbst noch weiter daran knüpfenden Unsicherheiten können natürlich nur durch genaue Analysen der Producte und durch Nachweisung einer practischen und constant das officinelle Präparat liefernden Bereitungsmethode beseitigt werden.

Bei Sticht's Verfahren ist ausserdem noch zu berücksichtigen, was ich vorhin S. 228 bei dem „Natron sulphurosum" angegeben habe, wenn man es aus Fabriken beziehen wollte.

Magnesia carbonica. Von der *kohlensauren Talkerde* des Handels hat Herbelin (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIII, 493) eine grosse Anzahl von Proben untersucht und darunter viele gefunden, welche weit entfernt waren, für den Arzneigebrauch als zulässig zu erscheinen. So fand er Proben, welche sich rauh anfühlen liessen, entschieden salzig schmeckten, und woraus er bis zu 15 Procent von den folgenden Salzen mit Wasser auszuziehen vermochte: schwefelsaures Natron, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaure Kalkerde, Chlornatrium und Chlormagnesium.

Magnesia citrica. Die *citronensaure Magnesia*, wie man sie (Jahresb. für 1866 S. 248) in neuester Zeit zur Bereitung der Citronensäure anwendet, wird nach Perret (Journ. de Pharm. et de Chem. 4 Ser. IV, 48) in Sicilien auf die Weise im Grossen gewonnen, dass man den frisch ausgepressten Citronensaft absetzen lässt, klärt und mit Magnesia im Ueberschuss behandelt, wodurch neutrale citronensaure Magnesia $=\dot{Mg}+C^4H^4O^4$ erhalten wird, welche

bekanntlich in Wasser fast unlöslich ist und sich beim Entstehen aus der Flüssigkeit als ein dichtes, körniges, glänzendes, zwischen den Fingern knirrschendes und unter einer Loupe als aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend erscheinendes Pulver leicht absetzt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen gegen Wasser und Wärme sehr unempfindlich ist, und selbst im feuchten Zustande nicht schimmelt. Dieses Salz kann dann wohl schon zur Abscheidung der Citronensäure angewandt werden, man hat es aber zweckmässiger und vortheilhafter gefunden, dasselbe vorher erst in $\dot{M}g + 2C^4H^4O^4$ zu verwandeln und geschieht solches auf die Weise, dass man es in der Wärme mit einer eben so grossen Quantität von geklärtem Citronensaft behandelt, wie anfangs zu seiner Herstellung angewandt worden war. Das saure Salz setzt sich dann sogleich theilweise schön krystallinisch ab und aus der Mutterlauge wird der Rest durch weiteres Verdunsten erhalten.

Dieses saure Salz ist es nun, was man nach Frankreich und England befördert, um hier daraus die krystallisirte Citronensäure zu fabriciren. Perret hat durch Versuche erkannt, dass man es in ähnlicher Art aus Citronensäure und Magnesia alba leicht selbst bereiten und dann zweckmässig zur Herstellung der sogenannten

Limonade magnesienne (Jahresb. für 1854 S. 101) verwenden kann, wenn man davon 80 Theile in 350 bis 400 Theilen eines versüssten und aromatisirten Vehikels auflöse, 4 Theile zweifachkohlensaures Natron dazu setze und sogleich verschliesse (vergl. den folgenden Artikel).

Die Vorschriften zur Bereitung der citronensauren Talkerde von Letter (Jahresb. für 1863 S. 112), Hager, Frederking und Lehmann (Jahresb. für 1865 S. 113), sind von Morelli (Journ. de Pharm. et de Chem. 4 Ser. IV, 49) zweckmässiger dahin abzuändern befunden, dass man 1400 Theile Citronensäure und 660 Theile Magnesia carbonica mit 550 Theilen Wasser in einem Mörser oder Schale genau durcheinander verreibt, den halbflüssigen Brei unter öfterem Durchrühren stehen lässt, bis unter Aufblähen keine Kohlensäure mehr weggeht, und sich das Ganze in eine der Cassonade ähnliche Krystallmasse verwandelt hat, die man jetzt nur noch an der Luft austrocknen zu lassen braucht. Der Rückstand ist dann ein, sehr kleine Krystalle bildendes, sehr sauer schmeckendes und sich rasch in der 4fachen Menge Wasser lösendes Salz. Wenn, wie ich im Jahresb. für 1863 S. 112 durch Berechnung nachwies, 12 Theile Magnesia alba nur 16,55 Theile krystallisirter Citronensäure bedürfen, um $\dot{M}g + C^4H^4O^4$ zu liefern, so würden nach Morelli's Vorschrift 25,45 Theile Citronensäure darauf fallen, woraus der sehr saure Geschmack und die leichte Löslichkeit in Wasser leicht erklärlich ist.

Um aus seiner krystallisirten citronensauren Talkerde dann die vorhin erwähnte Limonade magnesienne zu bereiten, soll man nach Morelli 45 Grammen davon in 400 Grammen Wasser lösen, die Lösung mit 50 Grammen aromatisirten Syrup und 5 Grammen doppelt kohlensaurem Natron versetzen, sogleich verschliessen etc.

Ferrum. Eisen.

Chloretum ferricum. Die Frage, ob sich *Eisenchlorid* beim Verdunsten seiner Lösung bis zur Trockne verflüchtigt, ist von Fresenius (Zeitschrift für analyt. Chemie VI, 93) einer gründlichen experimentellen Prüfung unterzogen worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass eine solche Verflüchtigung nicht stattfindet, wenigstens nicht, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid, sey sie neutral oder mit überschüssiger Salzsäure versetzt, oder wenn, wie bei Mineralanalysen, viele andere Clormetalle zugegen sind, auf einem Wasserbade verdunsten lässt, und endlich auch nicht, wenn man eine freie Salzsäure enthaltende Lösung von Eisenchlorid siedend verdunstet.

(Unter gewissen Umständen scheint sich jedoch Eisenchlorid mit Salzsäuregas verflüchtigen zu können, denn wenn man z. B. ein eisenhaltiges Kochsalz mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man bekanntlich eine durch Eisen gelb gefärbte Salzsäure, oder sollen wir hier annehmen, dass das Eisen nur mechanisch durch Sprützen mit hinüber gerissen werde?).

Ferrum oxydatum humidum. Die wohl bekannte unangenehme Eigenschaft des in Wasser gallertartig aufgequollenen Eisenoxydhydrats $=\ddot{Fe}\dot{H}^3$ oder auch $\ddot{Fe}\dot{H}^6$, wie es nicht allein zu mehreren anderen Eisenoxyd-Präparaten hergestellt werden muss, sondern auch noch immer bei Vergiftungen mit Arsenik, Antimon, Blausäure und Cyankalium (Jahresb. für 1866 S. 407) beibehalten und empfohlen wird, sich in Wasser und in mit Wasser nicht mehr aufquellbares und sich daher absetzendes $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ bis $\ddot{Fe}\dot{H}$ (Jahresb. für 1846 S. 87 und für 1849 S. 111) zu spalten, ist von Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 398) zum Gegenstand einiger Versuche gemacht worden, und er hat dabei auch eine recht interessante Erfahrung gemacht, um jene Verwandlung ganz zu verhindern.

Zunächst studirte er die Temperatur, bei welcher die Spaltung erfolgt, und er fand die von Wittstein darüber gemachten Angaben im Allgemeinen ganz richtig, nur nicht die, nach welcher —6° die günstigste Temperatur für die Ausscheidung von krystallinischem $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ seyn sollte. Bei seinen Versuchen fand er nämlich, dass die breiförmige Masse bis zu —9° abgekühlt werden muss, wenn man das abgeschiedene Eisenoxydhydrat fast ganz in Krystallen erhalten will, und dass das krystallisirte Eisenoxydhydrat dann der Formel $\ddot{Fe}\dot{H}^3$ entspricht. Diese Beobachtung hat nur wissenschaftliches und kaum ein practisches Interesse, indem wohl kein Pharmaceut mehr das noch richtige Präparat an Orten aufbewahren wird, wo die Temperatur auf +12° und unter +5° steigt oder fällt, wenn man es nicht in kurzer Zeit, wenn auch nicht ganz, in derselben Weise verdorben vor sich sehen will.

Eine besondere practische Bedeutung hat dagegen die Erfahrung von Werner dass, wenn man dem richtigen gallertartigen

Präparat $^1/_4$ seines Gewichts Glycerin beimischt, keine Veränderung mehr stattfindet, selbst wenn man es einer Temperatur von —9° aussetzt und es 8 Tage lang darin erhält. Ein solcher Zusatz scheint wohl der Anwendung als Gegengift nicht hinderlich zu seyn.

Als Gegengift dürfte aber wohl dieses gallertartige Präparat, gleichwie die dafür schon vielseitig eingeführten Mischungen von Liquor Ferri sulphurici oxydati oder von Liquor Chloreti ferrici mit überschüssiger Magnesia einen wichtigen Concurrenten wenn nicht gänzlichen Verdränger in dem sich hier anschliessenden

Ferrum oxydatum dialysatum bekommen. Ein so genanntes Eisenmittel involvirt nämlich die nun sicher nachgewiesene und eben so merkwürdige als wichtige Existenz einer in Wasser löslichen isomerischen Modification von Eisenoxyd, welche wir

Ferrum oxydatum solubile nennen wollen. Allerdings hatten schon vor 12 Jahren (Jahresb. für 1855 S. 94 u. 97) Crum eine in Wasser lösliche Thonerde und Saint-Gilles ein in Wasser lösliches Eisenoxyd angeblich dadurch gewonnen, dass sie die Lösungen der essigsauren Salze dieser beiden Basen im Wasserbade hinreichend lange (bei der Thonerde etwa 10 Tage lang) einer Temperatur von +100° aussetzten, wobei sich dann allmälig alle Essigsäure daraus abspalten und verflüchtigen und eine Lösung der isomerischen Modificationen in Wasser übrig bleiben sollte. Diese Angaben waren jedoch bisher, wahrscheinlich weil man sie nicht als hinreichend erwiesen betrachtete und von einmal unlöslichen basischen Oxyden keine lösliche Modificationen ahnte oder für möglich hielt, ganz unberücksichtigt geblieben, aber sie scheinen jetzt durch das oben angeführte neue und in ganz anderer Weise hervorgebrachte Eisenmittel um so mehr ihre völlige Bestätigung zu erfahren, als die von den Lösungen angegebenen Reactionen mit denen des letzteren ganz übereinstimmen.

Nun aber war in der jüngsten Zeit vom Apotheker Dr. Wagner in Pest ausgehend eine dunkelbraune Flüssigkeit unter dem Namen „Ferrum oxydatum dialysatum" zuerst in Ungarn und dann in den übrigen österreichischen Ländern immer allgemeiner bekannt geworden und mit ausgezeichneten Erfolgen in Anwendung gekommen, nachdem ihr Wagner (Pharmac. Centralhalle VIII, 356) das folgende Circular an alle Apotheker und Aerzte der österreichischen Monarchie hatte vorausgehen lassen:

„Das die Eisenmittel in der Therapie eine grosse Rolle spielen, ist hinreichend bekannt, es gibt aber auch Augenmittel (?), welche in Folge besonderer Eigenschaften eine von der gewöhnlichen abweichende Anwendung finden, wie z. B. das Eisensesquichlorid.

Insbesondere ist es aber das *Ferrum oxydatum dialysatum*, welches in Folge seiner eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften vielseitig medicinisch angewendet wird. Dasselbe ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, dünnflüssig, ohne Geruch, von schwach zusammenziehendem Geschmack. Es hat 1,046 spec. Gewicht, und 1 Unze enthält 24 Gran (= 5 Procent) reines Eisen-

oxyd oder 16 Gran (richtig berechnet 16,8 Gran) = 3,5 Procent metallisches Eisen. Als Oxyd besitzt es jene therapeutischen Eigenschaften, welche die Oxyde kennzeichnen; weiterhin ist dieses Präparat ein sehr wirksames Mittel und constant wirkendes Adstringens, besitzt endlich die Eigenschaft in concentrirtem Zustande bei Zusatz von Säuren und Alkalien zu coaguliren; hingegen wird dasselbe im verdünnten Zustande von Säuren aufgenommen. Alkalien scheiden daraus unlösliches Eisenoxyd ab. Auf den eben erwähnten Eigenschaften beruht die allgemeine Anwendbarkeit dieses Präparats:

1. Das Ferrum oxydatum dialysatum hält allen bekannten Eisenmitteln die Stange, denn es ist leicht anwendbar, nur etwas herbe von Geschmack, sonst fast geschmacklos; mit destillirtem Wasser und Zuckersyrup lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen, ohne dass ein Präcipitat entstände; es belästigt den Magen durchaus nicht, bringt keine Verdauungsstörungen hervor, wird im Gegentheil vollkommen verdaut. Seine Anwendung hat in allen jenen Fällen, in welchen Eisenmittel indicirt waren, wie Schwäche, Blutarmuth, Bleichsucht, weisser Fluss, Samenfluss, Reconvalescenz etc. die schönsten Erfolge gezeigt.

In Bezug auf die Dosirung halte ich es für das zweckmässigste, die Verhältnisse zu anderen Arzneimitteln anzuführen. Es entsprechen nämlich von dem Ferrum oxydatum dialysatum

100 Gran	=	6	Gran	Ferrum hydrog. reduct.
„ „	=	20	„	Ferrum sulphuric. oxydulat.
„ „	=	50	„	Liquor Ferri acetici.
„ „	=	30	„	Ferrum citricum.
„ „	=	6⅔	„	Ferrum carbonicum pur.
„ „	=	16⅔	„	Ferrum carbonic. sacchar.
„ „	=	1600	„	Ferro-Natron pyrophosphoric. solutum
„ „	=	26⅔	„	Ammon. muriat. mart.

(Ref. hat hier die ungleichen Vergleichungen von Wagner zur leichteren Auffassung auf je 100 Gran des neuen Mittels umgerechnet und bemerkt, dass die denselben entsprechenden Grane von Ferrum hydrog. reduct. nach dem Vorstehenden wohl von 6 auf 3,5 herabgesetzt werden müssen.)

2. Die Anwendung des Ferrum oxydatum dialysatum als Oxyd war bisher von bestem Erfolge gekrönt bei Appetitlosigkeit, schlechter Verdauung und Sodbrennen in Dosen von 2 bis 5 Tropfen des Tags 2 bis 3 Mal genommen.

3. Als Adstringens wurde das Ferrum oxydatum dialysatum hauptsächlich während der vorjährigen Cholera-Epidemie angewendet, zur Stillung der aufgetretenen Diarrhöen, und es gelang bei einer Dosirung von 10 bis 20 Tropfen ½ bis 2stündlich selbst solcher Diarrhöen Herr zu werden. Aber nicht nur Diarrhöen, sondern auch innere Blutungen, Dysenterien, chronische Darm- und Lungen-Katarrhe wurden bei einer Dosirung von 10 bis 30 Tropfen schnell geheilt.

4. Aeusserlich rein angewendet war dieses Mittel von besonders günstiger Wirkung bei Blutungen (Nasenblutungen, Gebärmutterblutungen), ferner mit 1 bis 2 Theilen reinem Wasser verdünnt als Waschmittel bei profus eiternden Wunden und Geschwüren, so wie beim Vorfall des Mastdarms. Als Injectionsmittel bei Gonorrhöen mit 1/2 bis 1 Theil Wasser, so wie beim weissen Fluss rein oder mit 1/2 Theil Wasser gemengt wirkte das dialysirte Eisenoxyd mit eclatantem Erfolge.

5. Eine Anwendung ist noch wichtig, nämlich die als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. Es ist bekannt, dass die Bereitung des Ferrum oxydatum hydricum in aqua, welches nach der österreichischen Pharmacopoe stets frisch erzeugt werden muss, wenigstens 2 Stunden in Anspruch nimmt. Aus dem Ferrum oxydatum dialysatum, welches jahrelang unverändert aufbewahrt werden kann, lässt sich dasselbe Präparat in einigen Secunden fertig machen nach der folgenden Vorschrift:

R. Ferri oxydati dialysati Unc. 4
Admisce sub continua agitatione mixturam paratam ex
Ammonii caustici liquidi Drachm. 1/2
Aquae destillatae Drachm. 15 1/2

Das Ferrum oxydatum dialysatum dazu ist aus jeder Apotheke zu beziehen. Hager (Pharmaceut. Centralhalle VIII, 350) berechnet, dass die ganze Mischung ein Gewicht von 6 Unzen habe, und dass darin 96 Gran Eisenoxyd enthalten seyen, welche nach der Pharmacopoea austriaca auch darin enthalten seyn sollen. Dass das für die Reduction des löslichen Eisenoxyds zu dem gallertartigen Hydrat von dem unlöslichen gewöhnlichen Eisenoxyd hinzugefügte Ammoniak mit Wasser wieder ausgewaschen werden soll, wird weder von Wagner verlangt, noch von Hager monirt, dagegen aber, wie ich nachher anführen werde, und gewiss mit vollem Rechte von Grossinger gefordert, weil das Ammoniak der Bindung der arsenigen Säure von dem Eisenoxydhydrat ohne Zweifel sehr hinderlich seyn dürfte.

Eine mir vom Apotheker Král aus Prag zugesandte Proclamation über einen von ihm entdeckten *flüssigen Eisenzucker* scheint ein aus obigem Ferrum oxydatum dialysatum in derselben Art, wie ich gleich nachher nach Grossinger angeben werde, bereitetes Präparat zu betreffen. Dasselbe soll jedoch in 1 Loth nur 2 Gran chemisch gebundenes Eisen enthalten, durch Ammoniumsulfhydrat wohl Schwefeleisen abscheiden, aber nicht durch andere Reagentien auf Eisenoxyd gefällt werden, so dass man ihm selbst mit Tannin würde combiniren können, wiewohl empfohlen wird, dass man demselben nur vegetabilische Amaricantia beigeben und von diesem nur das heroisch wirkende Chinin wählen möge. Král kann sein Präparat aber auch nach der vorhin nach Saint-Gilles oder nach der im Folgenden beim Syrupus „Ferri oxydati saccharati“ angegebenen Methode dargestellt haben.

Aus diesen Mittheilungen folgt also, dass sowohl Wagner als auch Kral durch Geheimhaltung der Bereitungsweise aus ihren

neuen Erzeugnissen sehr interessante Specialitäten gemacht haben, und dass der Erstere es uns durch den gewählten Namen „Ferrum oxydatum dialysatum“ vielleicht wieder Willen gar zu leicht gemacht hat, die Bereitung wenigstens seiner Präparate vollkommen zu enträthseln, indem das dem Namen beigesellte Wort „dialysatum“ unmöglich verfehlen konnte, dabei den Verräther zu spielen und viele vergebliche Versuche zu verhindern, welche aber bei einem so einfachen Präparate doch wohl sehr bald geglückt wären. Es kam mithin nur noch darauf an zu ermitteln, wie die Dialyse (Jahresb. für 1862 S. 100) am zweckmässigsten auszuführen sey und welche Eisenverbindung man am vortheilhaftesten dafür zu wählen habe, und darin hat wohl zu allererst der Apotheker Grossinger zu Neusatz in Ungarn (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 399 und Hager's Pharmaceutische Centralhalle VIII, 349) das Richtige und Beste getroffen, wenigstens gebührt ihm das Verdienst, die völlig gelungene Darstellung sogleich der Welt kund gegeben zu haben, und zwar in der folgenden Weise:

Zunächst bereitet man sich eine Lösung von Eisenoxydchlorid $=FeCl^3+\ddot{F}e\dot{H}^3$ dadurch, dass man frisch und richtig hergestelltes reines Ferrum oxydatum humidum allmälig und unter Umschütteln in Liquor Ferri sesquichlorati einträgt und sich auflösen lässt, bis gerade die angeführte Verbindung zu gleichen Atomen entstanden ist (wozu man natürlich in beiden Materialien den Gehalt an Eisenoxyd in dem ersteren und den an Eisenchlorid in dem letzteren vorher feststellen muss). Diese Lösung wird dann mit soviel Wasser verdünnt, dass der Gehalt an metallischem Eisen beider Glieder in der Verbindung genau 7 Procent beträgt, und nun der Dialyse unterworfen, wobei dann alles Eisenchlorid durchgeht, während das damit verbundene Eisenoxydhydrat isomerisch in das lösliche Eisenoxyd übergeht und als Lösung in Wasser im Dialysator zurückbleibt. Als Dialysator gebraucht man zweckmässig einen Trichter, stellt ein Sternfilter von Pergamentpapier (vergl. S. 193) hinein, bringt die Eisenoxychloridlösung darauf, senkt den Trichter in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss so ein, dass das Wasser aussen um den Trichter eben so hoch steht, wie die Oxychloridlösung auf dem Filtrum in denselben. Wird dann das den Trichter umgebende Wasser so oft erneuert, bis es selbst und auch die Flüssigkeit auf dem Filtrum mit Silberlösung keine Reaction auf Chlor mehr gibt, so ist der dialytische Process beendet, und man hat auf dem Filtrum eine dunkelbraune und etwas dickliche, aber völlig klare Lösung von Ferrum oxydatum solubile in Wasser, welche, wenn alle Materialien rein waren und richtig operirt wurde, durchaus nichts anderes enthält, und welche, wenn man sie mit Wasser so weit noch verdünnt, dass das Eisenoxyd darin 5 Procent (=3,5 met. Eisen) beträgt, alle Eigenschaften und Verhältnisse darbietet, welche Wagner von seinem Ferrum oxydatum dialysatum angibt, und welche wir folgerichtig

Liquor Ferri oxydati solubilis nennen wollen, weil die Dialyse, wie ich nachher anführen werde, es nicht allein zu sein scheint,

wodurch die in Wasser lösliche Modification von Eisenoxyd hervorgebracht werden kann, und nach allen diesen Angaben kann die sichere Hervorbringung und Existenz einer solchen löslichen Modification von Eisenoxyd bereits als chemisch völlig festgestellt betrachtet werden. Ob sich nun aber diese Modification durch Verdunsten des Wassers in einen festen Zustand bringen lässt, ohne dabei in die unlösliche Modification überzugehen, so scheinen darüber noch keine Versuche gemacht worden zu seyn, solches scheint aber doch wohl möglich. Dagegen empfiehlt Derselbe den Liquor zur Bereitung des Syrupus Ferri oxydati saccharati und, gleichwie Wagner, zur raschen Darstellung des Ferrum oxydatum hydricum in aqua gegen Arsenik anzuwenden.

Für die Darstellung des letzteren gibt er dieselbe Vorschrift, welche vorhin nach Wagner angeführt wurde, nur verlangt er, dass es nach der Ausscheidung noch einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen werde, und für die Bereitung des Syrups soll man 60 Theile Zucker sich in 40 Theilen des 5 Proc. Eisenoxyd enthaltenden Liquors auflösen lassen, so dass der Syrup dann 2 Proc. Eisenoxyd einschliesst.

Was das Gegenmittel gegen Arsenik anbetrifft, so scheint Ref. kein Grund dazu vorzuliegen, dass man dabei das lösliche Eisenoxyd erst in das unlösliche verwandeln müsse, indem wahrscheinlich der Liquor geradezu noch wirksamer und zweckmässiger seyn dürfte. Zur Entscheidung dieser Frage handelt es sich wohl nur noch darum, dass man den Liquor mit einer Lösung von arseniger Säure und von Arseniksäure prüft, um zu erfahren, ob nicht auch die lösliche Modification des Eisenoxyds beide Säuren sofort bindet und damit unlösliche und unschädliche Verbindungen erzeugt, und ob sie dabei nicht, gleichwie durch andere Säuren, aus der löslichen Modification in die unlösliche verwandelt wird. Der Liquor lässt sich nach Wagner und nach Grossinger lange unverändert aufbewahren.

Ob ferner der aus dem Liquor mit Zucker bereitete Syrup dieselbe Bedeutung hat wie der aus dem Hydrat mit Zucker direct entstandene, erscheint auch noch etwas fraglich, aber doch wohl sehr wahrscheinlich, und wünschenswerth ist es, darüber durch geeignete Prüfungen noch zu entscheiden.

Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen scheint sich demnach das in Wasser unlösliche Eisenoxyd in das sehr merkwürdige in Wasser lösliche zu verwandeln, 1) wenn es aus einem basischen Salze durch Dialyse von dem neutralen Salze abgespalten wird, und dürfte daher z. B. der Liquor Ferri acetici im Dialysator wohl daseslbe Resultat geben wie das Eisenoxychlorid, es sei denn, dass es schon bei der Vereinigung mit dem neutralen Salze darin übergegangen wäre, was wohl ermittelt zu werden verdiente; 2) wenn es mit schwach elektro-negativen organischen Körpern ein Substitutionsproduct hervorbringt, wie z. B. mit Zucker, obschon dies noch nicht als ganz sicher anzusehen ist, wie ich oben schon anführte, und 3) wenn es von schwachen und flüchtigen organischen Säuren

durch eine gewisse höhere Temperatur befreit wird, wie oben nach Saint-Gilles angegeben wurde.

Umgekehrt wird nach den oben angegebenen Reactionen das lösliche Eisenoxyd in das unlösliche zurückgeführt durch verschiedene Einflüsse, namentlich sofort durch starke Mineralsäuren und durch Alkalien.

Ob endlich das lösliche Eisenoxyd auch mit schwachen Säuren eigenthümliche Salze bilden kann, ist nach den vorliegenden Thatsachen noch nicht zu folgern.

Schildbach (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 433) erklärt das Verfahren von Grossinger zur Bereitung des löslichen Eisensaccharats für das einfachste und interessanteste, so dass dasselbe eine sichere Zukunft haben werde.

Bei dem Auflösen des Ferrum oxydatum humidum in der Eisenchloridlösung hat derselbe ferner die Beobachtung gemacht, dass wenn man umgekehrt jenes Hydrat mit der Chloridlösung anreibt, die bereits erzielte klare dünnflüssige Lösung auf einem weiteren Zusatz von der Chloridlösung sich wieder verdickt und gleichsam coagulirt, dass sie sich dann aber in Zeit von 12 Stunden vollständig zu einer etwas dicklichen Flüssigkeit wieder klärt. Als er darauf diese Flüssigkeit bis auf 7 Proc. Eisengehalt mit Wasser verdünnte und der Dialyse unterwarf, hatte sich nach Beendigung derselben die Lösung des löslichen Eisenoxyds im Dialysator um 11,54 Proc. im Gewicht vermehrt, so dass das Eisenoxyd darin jetzt kaum nur noch 3,5 Proc. betrug und die Lösung anstatt 1,046 nur noch 1,03 specif. Gewicht hatte. Schildbach hat daher gewiss Recht in der Annahme, dass Wasser von der Aussenflüssigkeit in den Dialysator eingedrungen seyn musste (lässt sich dieses aber nicht ganz verhindern, wenn man den Dialysator nur so tief in die Aussenflüssigkeit einsenkt, dass dieselbe ein mit der zu dialysirenden Flüssigkeit gleiches Niveau hat?).

Den mit der durch Dialyse bereiteten Lösung des löslichen Eisenoxyds und Zucker hergestellten Syrup fand Hager im Geschmack um ein Geringes styptischer, als wenn man nach seiner Methode das Ferrum oxydatum humidum direct mit Zucker behandelt.

Syrupus Ferri oxydati saccharati. Es war vorauszusehen, dass die im vorigen Jahresberichte S. 213 mitgetheilten Verhältnisse über dieses neue und so eigenthümliche Eisenpräparat sogleich zahlreiche Hände in Bewegung setzen würde, nicht allein um dasselbe beliebig selbst herstellen zu können, sondern auch um die eigentliche chemische Natur und Bedeutung zu ermitteln. So ist es damit nun auch hergegangen, und während die Selbstbereitung einer so einfachen Verbindung nicht lange unenträthselt bleiben konnte, scheint die chemische Bedeutung derselben sich durch die entdeckte Existenz der in Wasser löslichen Modification von Eisenoxyd aufklären zu wollen, über welche ich im Vorhergehenden unter dem Namen „Ferrum oxydatum solubile“ oder „Ferrum oxydatum dialysatum“ referirt habe, indem die Annahme wohl erlaubt seyn dürfte, dass gerade diese Modification in dem direct mit Zucker

hergestellten Syrup enthalten sey. *Einige* haben die ihnen sehr bald geglückte Bereitung nicht mitgetheilt, sondern dieselbe in ähnlicher Art, wie Fleischer, zu einem den französischen Specialitäten entsprechenden Gewerbe zu machen angefangen und das Präparat in verschiedenen Formen feilgeboten, was ihnen aber wohl weder erhebliche noch lange anhaltende Einkünfte gewähren dürfte, weil *Andere* ihre Ergebnisse in würdiger Weise bis zu dem Grade veröffentlicht haben, dass jeder practische Pharmaceut das Mittel ohnfehlbar danach bereiten kann, und weil man doch wohl deren Erzeugnisse den Fabrik-Producten vorziehen wird, welche immer erst auf ihre richtige und constante Beschaffenheit geprüft werden müssten.

An der Spitze der letzteren steht der eifrige Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 37), welcher schon zu Anfange dieses Jahrs die folgende Vorschrift zur Bereitung des Syrups ermittelt hatte und zur Aufnahme in Pharmacopoeen in lateinischer Sprache vorlegte, an die er dann später auch noch einige neuere Erfahrungen darüber anreihte:

R. Ferri sesquichlorati soluti (pond. sp. 1,48—1,484) pts 12
Aquae destillatae frigidae pts 120
Mixtis inter agitationem instilla
Ammonii caustici soluti (10 Proc.) pts 14
antea dilutas cum
Aquae frigidae destillatae pts 140,
vel eam quantitatem Ammonii ut paululum praevaleat.

Praecipitatum exortum, filtro inmissum, aqua frigida exacte eluatur, dein supra chartam bibulam seponatur, donec massam pultiformem praebeat, quae in lebetem porcellaneum immissa pistilli ope exacte conteretur cum

Sacchari puri pulverati pts 85

Mixturam loco calido per aliquot horas, interdum agitando, sepone, dein inter agitationem et restituendo aquam evaporatione consumptam calefac usque ad lenem ebullitionem, donec gutta exempta, aquae copia majore diluta, praebeat liquorem fuscum limpidum. Postremo admisce

Aquae destillatae calidae eam quantitatem,
ut expleantur partes 136.

Sit Syrupus dulcis, coloris saturate fusci, aquae copia majore dilutus liquorem limpidum praebens. Syrupus in centenis partibus contineat partes duas Ferri oxydati.

Wie Hager hinzufügt, soll der so nach seiner Vorschrift bereitete Syrup sehr nahe 3 Mal eisenreicher und dadurch für die medicinische Anwendung zweckmässiger seyn, weil ihn Aerzte nun theelöffelweise nehmen und mit jedem Theelöffel voll ungefähr 1 Gran Eisenoxyd (=0,7 Gran metallisches Eisen) zur Wirkung bringen lassen könnten. — Der Syrup von Fleischer enthält nur 0,464 Procent Eisen =0,6622 Procent Eisenoxyd, aber eine genaue Berechnung weist aus, dass Hager's Syrup nicht 2, sondern nur 1,9 Procent Eisenoxyd enthalten kann, und dass er bei der Berei-

tung zuletzt nicht bis zu 136, sondern nur bis zu 129 Theilen verdünnt werden müsse, wenn er gerade 2 Procent Eisenoxyd enthalten soll. — Dieser Syrup unterscheidet sich von dem von Fleischer auch noch dadurch, dass er keinen Weingeist enthält, worüber sich Hager nicht äussert, vielleicht weil er ihn darin für überflüssig hält. Man kann ihn aber beliebig zusetzen und dann so viel Wasser weniger zur Verdünnung anwenden. Man scheint jetzt dafür auch Arrac zu nehmen.

Nach Hager's Erfahrung vereinigen sich $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ und $\overline{Fe}\dot{H}$ nur schwierig und unvollkommen mit dem Zucker zu einer löslichen Verbindung, und es ist daher durchaus erforderlich, in bekannter Weise dazu das $\ddot{Fe}\dot{H}^3$ in Wasser aufgequollen frisch zu bereiten, welches die verlangte Verbindung sehr willig eingeht. Es ist dabei ferner erforderlich, den Zucker als Pulver in den abgetropften Eisenoxydhydratbrei einzurühren, man darf daraus auch nicht erst einen Syrup mit Wasser herstellen, um dann darin das Eisenoxydhydrat aufzulösen.

Von einem Einschliessen des Syrups in Zuckerkapseln redet Hager nicht, vielleicht weil er darin nur eine unnöthige Vertheuerung auffasst. Dafür lässt sich auch wohl kein anderer Grund vorbringen, als eine einfache und genaue Dosirung beim Verordnen.

Der nach Hager's Vorschrift bereitete Syrup schmeckt nur süss und weder eisenartig herbe noch sauer oder alkalisch, und da er ausserdem die Zähne weder belästigt noch beschädigt (Jahresb. für 1866 S. 408) und gewiss höchst leicht assimilirbar ist, so betrachtet ihn Hager als ein ausserordentlich schönes Eisenmittel namentlich für Kinder und Frauen, welches unter den Eisenmitteln bald eine hervorragende Bedeutung zu erhalten nicht verfehlen werde.

Der Eisenoxydsyrup lässt sich mit Wasser klar und mit starker Färbung vermischen, aber nach einer gewissen Verdünnung trübt er sich langsam und setzt alles Eisen als Oxydhydrat ab, so dass man ihn, wenn er einmal filtrirt werden müsste, höchstens nur mit der 3fachen Menge von Wasser verdünnen darf, um ihn dann zu filtriren und auf die frühere Quantität wieder einzukochen. Nach einer gewissen Concentration setzen sich auch braune Zuckerkrystalle daraus ab, welche aber nicht so viel Eisenoxyd enthalten, um als eine bestimmte Verbindung von Zucker und Eisenoxyd betrachtet werden zu können. Zuweilen kann sich der Syrup nach einigen Tagen trüben und einen starken Bodensatz ausscheiden, der aber, wie Hager (a. a. O. S. 144) fand, völlig wieder aufgelöst wird, wenn man den Syrup im Sandbade digerirt und schliesslich einige Minuten lang aufkochen lässt. Hager (a.a.O. S.77) hat ferner noch gefunden, dass der Syrup sich nach einer etwa 3 Monate langen Aufbewahrung, am besten in gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte, ganz anders verhält und ungleich stabiler geworden ist; man kann ihn nämlich dann beliebig mit Wasser verdünnen, darauf stehen lassen und selbst erhitzen, ohne dass er nun, wie gleich nach der Bereitung, Eisenoxydhydrat ausscheidet, und er empfiehlt daher nur einen so stabiler gewordenen Syrup zu

dispensiren. Hager sucht dieses Verhalten mit der Vermuthung zu erklären, dass die anfangs noch lose Verbindung zwischen Zucker und Eisenoxyd in eine festere oder anders zusammengesetzte übergehe. Liegt aber diesem Syrup die Erzeugung der S. 240 erwähnten in Wasser löslichen Modification von Eisenoxyd zu Grunde, so würde es sich vielmehr aus der vollendeten Bildung derselben erklären lassen.

Hager (am angef. O. S. 175) theilt endlich mit, dass die Firma Jordan & Timaeus den Syrup von Fleischer in Zuckerkapseln jetzt auch mit dem doppelten Eisenoxydgehalt offerire und zwar beide Arten auf seinem Rath nicht bloss mehr in den eleganten Pappdosen zu 20 oder 40 Stück, sondern ausserdem noch in jeder beliebigen Anzahl, und dass sie 1000 Stück der Zuckerkapseln mit dem $^1/_{15}$ Gran Eisen enthaltenden Syrup zu 5 und 1000 Stück derselben mit dem $^1/_8$ Gran Eisen enthaltenden Syrup zu 8 Thaler abgeben. Hager und Horn haben diesen doppelt so starken Syrup analysirt und die Angabe über den Gehalt in so weit richtig befunden, dass ihre Versuche $^1/_8$ Gran Eisen in jeder Kapsel herausstellten, und knüpft Hager daran eine Vergleichung des Eisengehalts derselben mit dem anderer beliebter Eisenpräparate, um damit Aerzten die Dosirung zu erleichtern: 8 Kapseln der doppelt stärkeren Art enthalten demnach 1 Gran Eisen und entsprechen sie demnach

$7^1/_2$ Gran Ferrum lacticum.	$4^3/_5$ Gran Ferro-Kali tartaricum.
6 „ Ferrum citricum.	3 Drachmen Tinct. Ferri pomati.
4 „ Ferrum malicum.	16—17 Gran Tinct. Ferri acetici.

und es ist klar, dass diese Mengen der verschiedenen Eisenpräparate auch mit 15 Zuckerkapseln von der schwächeren Art correspondiren.

Inzwischen hatte Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für Pharmac. XVI, 211) den Original-Syrup von Fleischer mit $^1/_{15}$ Gran Eisen in jeder Zuckerkapsel analysirt und dabei ein mit dem von Hager so gut wie völlig übereinstimmendes Resultat erhalten. Es zeigte sich dabei nur, dass alle Kapseln nicht völlig gleiche, aber doch nur so unwesentlich verschiedene Mengen von dem Syrup enthielten, wie sie sich aus einer unvermeidlich ungleichen Grösse der Kapseln etc. leicht erklären lassen, und wie sie daher für die Anwendung keine Bedeutung haben. Wittstein fand darin gleichwie Hager, sowohl Alkohol, den er jedoch als unwesentlich betrachtet, als auch Chlor, was er dagegen nicht, wie Hager, als nur zufällig ansehen zu müssen glaubte, daher quantitativ bestimmte und davon 3 Aequivalente (1 = 443,75) gegen 54 Atome Eisen (1 = 350,1) bekam, woraus er den Schluss zog, dass dieses Chlor die eigentliche Bedeutung des Syrups begründe und dahin aufkläre, dass Fleischer's Verdienst nur darin bestehe, das basischste lösliche Eisenoxychlorid, abgesehen von einem Wassergehalt $= \text{FeCl}^3 = 26\dot{\text{Fe}}$ hervorgebracht zu haben, dessen Lösung in Wasser mit Zucker zum Syrup verarbeitet also das neue Präparat von Fleischer repräsentire. Aber dagegen erklärte sich sogleich Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 144) mit seiner Erfahrung, dass auch

ein völlig chlorfreies Eisenoxydhydrat mit dem Zucker eine lösliche Verbindung eingehe und das Chlor also für die Bildung derselben keine Bedingung sey, sondern nur von einem zufällig einmal nicht genügend ausgewaschenen Eisenoxydhydrat herrühre. Dasselbe habe auch ich schon vor Abfassung des Referats für den vorigen Jahresbericht gefunden, und setzte ich damals die Versuche nicht fort, weil mir mehrere anderseitig begonnene Untersuchungen darüber bekannt wurden.

Im Uebrigen rühmt Wittstein mit vollem Rechte die Ehrenhaftigkeit von Fleischer, der den Syrup fabricirt, und von Jordan & Timaeus, welche den Syrup in Zuckerkapseln einschliessen und verkaufen, sowohl wegen der Uebereinstimmung des verkauften Präparats mit ihren Angaben über dessen Beschaffenheit, als auch wegen der Beschränkung des Verkaufs auf ausschliesslich Apotheker und wegen des mässigen Preises, so dass hier weder von einem Geheimmittel oder von einer Specialität, noch von einer unwürdigen Gewinnsucht die Rede seyn könne.

Vor allen anderen werthvolle Resultate hat endlich der Pharmaceut Siebert bei seinen Versuchen über die Bereitung des Eisensyrups erhalten, und auch sogleich ganz uneigennützig in „Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 350" mitgetheilt, indem daraus nicht allein hervorgeht, dass wirklich eine einfach proportionirte chemische, in Wasser lösliche Verbindung zwischen Eisenoxyd und Zucker zu existiren scheint, sondern sie auch einen einfachen Weg an die Hand geben, auf welchem man dieselbe stets sicher darstellen und sowohl für sich im trocknen und mit Zucker gemischten Zustande als auch in Gestalt von beliebig starken Syrupen medicinisch anwenden kann.

Durch directes Behandeln von einem richtigen Eisenoxydhydrat mit Zucker bekam er zwar einen Syrup, der so viel Eisenoxyd enthielt, wie der von Fleischer, aber niemals mehr, und bei der Ueberlegung, wie nun wohl die wahrscheinlich existirende lösliche bestimmte Verbindung zwischen Eisenoxyd und Zucker zu erzeugen und zu isoliren sey, kam er auf den Gedanken, dass sie offenbar in der dunkelbraunrothen und klaren Flüssigkeit, welche wie schon lange bekannt durch Versetzen einer Oxydlösung mit Zucker und darauf mit Ammoniakliquor (Jahresb. für 1866 S. 215) ohne alle Fällung von Eisenoxyd gebildet wird, enthalten seyn müsse und dass sie sich dann auch aus derselben werde abscheiden lassen. Schon die ersten Probe-Versuche wiesen nun entscheidend aus, dass er sich in seiner Ansicht nicht getäuscht hatte und dass mit Alkohol die lösliche bestimmte Verbindung ausgefällt erhalten werden könne. Es kam nur darauf an, mit der zweckmässigsten Lösung von Eisenoxyd dabei auszugehen: eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd konnte ohne Zweifel nur den Uebelstand haben, dass der Alkohol auch schwefelsaures Ammoniak mit ausfälle und dieses dann nicht beim Waschen damit aus der Verbindung von Eisenoxyd mit Zucker entferne; eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bot das Unangenehme dar, dass das Product nicht völlig von dem

Geruch nach Essigsäure zu befreien war, und bei Anwendung einer Eisenchloridlösung trat das Bedenken auf, dass der damit entstehende Salmiak aus dem gefällten Zucker-Eisenoxyd nur schwierig mit Alkohol wegzuwaschen sey. Siebert wählte daher eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, womit nun auch der Zweck vollkommen in der folgenden Art glückte:

Man löst *einerseits* 2 Theile reinen Eisendraht in der gerade nöthigen Menge von Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht (etwa 24 Theilen), verdunstet die noch warm filtrirte Flüssigkeit bis auf 15 Theile, lässt völlig erkalten und löst darin 12 Theile gepulverten Raffinade-Zucker. *Anderseits* löst man 12 Theile gepulverten Raffinade-Zucker in 9 bis 12 Theilen eines 20procentigen Ammoniakliquors (der also viel stärker seyn muss wie der officinelle), und setzt diese Flüssigkeit unter Umrühren oder Umschütteln zu jener mit Zucker versetzten Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, bis diese einen beim Umschütteln bleibenden Geruch nach Ammoniak erlangt hat. Man erhält so eine etwas gallertartige Mischung, die aber nach 24stündigem Stehen unter öfterem Durchschütteln dünnflüssig und völlig klar geworden ist, und versetzt man sie nun mit ihrem 4- bis 5fachen Volum starken Alkohol, so bleiben salpetersaures Ammoniak und der viele überschüssige Zucker in der Flüssigkeit aufgelöst, während sich das verlangte Zucker-Eisenoxyd in Gestalt von gelbbraunen und nicht sehr voluminösen Flocken daraus niederschlägt, die aber dann noch etwas überschüssigen und wahrscheinlich mit Ammoniak verbundenen Zucker einschliessen. Um sie dann davon zu befreien, lässt man die Flüssigkeit davon abtropfen, wäscht sie mit Alkohol einige Male aus, presst sie zwischen Löschpapier langsam und zuletzt etwas scharf aus, verreibt die noch feuchte Masse mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Zuckerpulver innig zusammen und lässt das Gemisch in gelinder Wärme trocken werden, wobei das irgendwie darin gebundene Ammoniak weggeht, wie solches dabei aus dem starken Geruch danach erkannt wird. Die trockne Masse ist dann geruchlos und betrifft die weiter unten mit dem Namen „Ferrum oxydatum saccharatum" angeführte Arzneiform. Um sie nun von dem wieder zugesetzten Zucker zu befreien, verreibt man sie mit Wasser zu einem Syrup, fällt diesen aufs Neue mit Alkohol, filtrirt das ausgeschiedene Zucker-Eisenoxyd ab, wäscht es mit Alkohol und lässt trocknen. Wir wollen das so erhaltene Präparat

Zucker-Eisenoxyd nennen. Es ist eine amorphe körnige Masse, die beim Zerreiben ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver gibt. Es löst sich leicht und mit dunkelbraunrother Farbe in Wasser und im verdünnten Weingeist, und beide Lösungen werden durch mehr Alkohol gefällt, die in schwachem Weingeist auch durch Aether. Die Lösung in Wasser scheidet beim längeren Stehen langsam und beim Erhitzen bis zum Kochen rasch alles Eisenoxyd ab, was dann nicht wieder löslich ist, wiewohl es noch Zucker (wie viel?) gebunden enthält. Die Lösung in schwachem Weingeist erhält sich dagegen längere Zeit unverändert (wonach es scheinen

will, wie wenn der Weingeist in dem Syrup von Fleischer doch nicht ohne alle Bedeutung ist). Die Lösung in Wasser gibt mit *Kaliumeisencyanür* und *Schwefelcyankalium* keine Veränderung; mit *Gerbsäure* nur langsam einen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd; mit *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfhydrat* in verdünnter Lösung langsam, in concentrirter Lösung dagegen sogleich eine Ausscheidung von Schwefeleisen. Alkalien und neutrale Salze zersetzen das Zucker-Eisenoxyd nicht, die löslichen Haloidsalze beschleunigen jedoch eine Spaltung und Abscheidung von Eisenoxyd. Alle, auch schwachen Säuren und saure Salze bewirken in der Kälte langsam und in der Wärme sogleich eine Zersetzung, und aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Zucker-Eisenoxyds scheidet Kaliumeisencyanür langsam Berlinerblau ab.

Das über Schwefelsäure getrocknete Zucker-Eisenoxyd enthält noch chemisch gebundenes Wasser, was bei +100° daraus weggeht und bei der Bestimmung = 14,76 bis 15,02 Procent gefunden wurde, und nach dieser Entwässerung ist das Zucker-Eisenoxyd in Wasser nicht mehr löslich, was bei der Bereitung etc. wohl zu berücksichtigen ist.

Bei der Analyse gab ferner das nur über Schwefelsäure getrocknete Präparat 43,00 Procent Eisenoxyd, das bei +100° getrocknete dagegen 51,37 und 51,57 Procent Eisenoxyd, wonach Siebert für das bei +100° entwässerte Präparat die Formel $\ddot{\bar{F}}e^4 + C^{24}H^{36}O^{18}$ und für das nur über Schwefelsäure getrocknete die Formel $\ddot{\bar{F}}e^4 + C^{24}H^{36}O^{18} + 12\dot{H}$ berechnet, mit denen auch die Resultate recht wohl übereinstimmen.

Die wahrscheinlichste und richtigste Betrachtungsweise der chemischen Constitution dieser Verbindung besteht wohl darin, dass man sie als ein Substitutionsproduct vom Zucker, d. h. als Rohrzucker auffasst, worin Wasseratome gegen Eisenoxyd ausgewechselt worden sind, und dass sie sich also den Verbindungen des Rohrzuckers mit Baryt, Kalk, Bleioxyd etc. anschliesst, welche durch Berzelius, Peligot etc. schon lange bekannt sind, und wovon z. B. die mit Bleioxyd $= \dot{P}b^4 + C^{24}H^{36}O^{18}$ nicht allein in analoger Weise entsteht, sondern auch eine analoge Zusammensetzung hat. Und will man nicht die grosse Formel beibehalten, so kann man sie auch zu $\ddot{\bar{F}}e^2 + C^{12}H^{18}O^9$ halbiren, zumal man den Rohrzucker mit $C^{12}H^{22}O^{11}$ ($= \dot{H} + C^{12}H^{20}O^{10}$ oder $= \dot{H} + 2C^6H^{10}O^5$) auszudrücken pflegt. Im Uebrigen ist dann noch die Nachweisung übrig geblieben, ob das Zucker-Eisenoxyd die gewöhnliche in Wasser unlösliche Modification von Eisenoxyd oder, wie wegen der dunklen Farbe des Syrups wohl sehr wahrscheinlich, die oben characterisirte in Wasser lösliche Form gebunden enthält, und ob die letztere sich bei der Abspaltung von dem Zucker in die unlösliche zurückverwandelt?

Dieses Zucker-Eisenoxyd ist nun das eigentliche Arzneimittel, welches Siebert in den folgenden beiden Formen anzuwenden empfiehlt:

1. *Ferrum oxydatum saccharatum.* Betrifft ein röthlich braunes Pulver, welches zu Pulver-, Pillen- und andern Mischungen ordinirt werden kann und welches nicht das obige reine Zucker-Eisenoxyd ist, sondern dasselbe in dem mit Zucker gemischten Zustande, wie es nach dem Ausfällen und Waschen mit Weingeist, Versetzen mit Zucker und Austrocknen unter Entwickelung von Ammoniak direct erhalten wird, und wie es dann ungefähr 10 Procent metallisches Eisen enthält. Es besitzt dieselben Eigenschaften und Reactionen, wie sie vorhin von dem reinen Zucker-Eisenoxyd angegeben wurden und unterscheidet sich davon nur durch den frei beigemischten Zucker, in Folge dessen es heller gefärbt ist, süss schmeckt und weniger Eisen enthält.

2. *Syrupus Ferri oxydati saccharati.* Wird erhalten wenn man die vorhergehende Form in Wasser löst und die Lösung mit Syrupus simplex vermischt, wobei man den Eisensyrup natürlich von jeder beliebigen Stärke herstellen und auch mit Arrac oder Aqua florum Aurantii aromatisiren kann.

Bei der Anwendung sind alle die oben bei den Eigenschaften angeführten Reagentien, welche das Zucker-Eisenoxyd zersetzen und wozu namentlich Säuren gehören, sowohl für eine Vermischung damit als auch für die vorzuschreibende Diät möglichst auszuschliessen. Der Syrup wird am besten allein genommen, um jede Veränderung zu vermeiden.

Wahrscheinlich sind die hierhergehörigen Arzneiformen, welche der Apotheker Oltmanns (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII u. IX) gewiss völlig zuverlässig, aber ohne Mittheilung des Verfahrens bereitet und zum Abnehmen offerirt, nach dem Verfahren von Siebert dargestellt worden, und Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 350) zieht dasselbe auch dem seinigen vor, weil es die Herstellung der Arzneiformen von constanter und stärkerer Beschaffenheit gestatte und der danach erzielte Syrup so völlig klar sey, wie er es nach seiner Vorschrift nicht würde.

Anderseitig öffentlich angebotene Präparate mögen auch wohl theils nach Hager und theils nach Siebert hergestellt werden, aber die von Apothekern in Oesterreich und Ungarn offerirten Formen scheinen meist wohl mit dem oben angeführten Ferrum oxydatum dialysatum fabricirt zu werden, und würden daher die damit bereiteten Producte nur erst dann mit den ursprünglichen als identisch anzusehen seyn, wenn eine noch wünschenswerthe Prüfung auch in den letzteren die Existenz des löslichen Eisenoxyds ergeben sollte.

Hager, Siebert und Grossinger haben demnach das sehr anerkennenswerthe Verdienst, dass sie die Resultate ihrer experimentellen Prüfungen sogleich mitgetheilt haben, so dass die Bereitung obiger Mittel nun kein Geheimniss mehr ist und von Jedem ausgeführt werden kann.

Interessant ist es endlich dass, wie Hager (Pharmaceutische Centralhalle VIII, 233) jetzt nachweist, schon seit mehr als 25 Jahren ein

Sirop du Dr. Dusourd in Frankreich als eine Specialität im Ansehen gestanden hat, welcher offenbar im Wesentlichen als eine lösliche Verbindung von Eisenoxyd mit Zucker zu betrachten ist, oder dieselbe doch enthält. Dorvault führt diesen Syrup in seiner berühmten „L'Officine" unter dem Namen

Sirop ferreux auf und gibt an, dass er durch Auflösen von Eisen in Zuckersyrup mittelst der galvanischen Säule dargestellt werde, auf welche Bereitungsweise aber Hager keinen Werth legt, weil dieselbe nur bezwecke, die wahre Darstellungsweise mit einem undurchdringlichen Schleier zu umgeben. Dusourd erklärt seinen Syrup für eine Verbindung von Eisenoxydul mit Zucker, was aber unrichtig ist, weil er $^1/_6$ Procent Eisenoxyd und nur $^1/_{10}$ Procent Eisenoxydul enthält, und ausserdem findet man darin $^1/_8$ Procent Chlor und geringe Mengen von Schwefelsäure, in Folge dessen er Eisenchlorür und schwefelsaures Eisenoxydul enthalten muss, und nach dem Berichte der Pariser medic. Academie vom 13. April 1841 soll auch Ameisensäure darin vorkommen. Der Syrup gibt daher in erklärlicher Weise mit Gerbsäure eine violette und mit Kaliumeisencyanür eine blaue Trübung. Er ist also ein unreiner und schwacher Eisensaccharatsyrup, der durch den von Fleischer etc. wohl bald in Vergessenheit gerathen dürfte.

Ferrum oxalicum oxydulatum. Das *oxalsaure Eisenoxydul* wird von Reynolds (Pharmaceutical Journ. and Transact. VIII, 422) als ein neues Tonicum anzuwenden und auf folgende Weise darzustellen empfohlen:

Man versetzt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit der Lösung von oxalsaurem Ammoniak, welche etwas freie Oxalsäure enthält, im Ueberschuss und lässt ruhig stehen, wobei sich das verlangte Salz allmälig abscheidet. Ist diese Abscheidung vollendet, so wird es abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Der geringe Ueberschuss von Oxalsäure hält etwa sich erzeugendes Oxydsalz in Lösung zurück.

Das so erhaltene oxalsaure Eisenoxydul ist nach der Formel $\dot{F}e\ddot{C} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Der Gehalt an Eisen beträgt 25,9, der an Eisenoxydul 33,4, der an Oxalsäure 33,3 und der an Wasser 33,3 Procent, von jedem der 3 letzteren Bestandtheile also nahe $^1/_3$ vom Gewicht des Salzes.

Es ist ein feines, strohgelbes, fast geschmackloses Pulver, oxydirt sich an der Luft nur äusserst langsam, löst sich nur wenig in Wasser, leichter in verdünnten Säuren, und wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzt mit Ausscheidung von freiem oder kohlensaurem Eisenoxydul in weissem Hydratzustande. Bei der medicinischen Anwendung hat es sich herausgestellt, dass es vom Magen leicht vertragen wird, hinlänglich rasch und nicht verstopfend wirkt.

Durch Glühen an der Luft liefert es leicht Eisenoxyd, was sich sehr zur Bereitung von Ferrum reductum eignen soll, wozu es bekanntlich auch schon Wöhler (Jahresb. für 1855 S. 96) em-

pfohlen hat, der das oxalsaure Eisenoxydul jedoch durch Vermischen von Eisenvitriol mit freier oxalsäure auszufällen lehrt.

Ferrum citricum (Citrate of Iron). Für das *citronensaure Eisenoxyd* (Jahresb. für 1862 S. 133) gibt Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 509) folgende Vorschrift:

Man bereitet zunächst aus 28 Theilen reinem Eisenvitriol in bekannter Weise (durch Auflösen in wenig heissem Wasser, Versetzen mit 5 Theilen Schwefelsäure, Oxydiren mit Salpetersäure, Verdünnen, Fällen mit Ammoniakliquor und völliges Auswaschen) richtig beschaffenes Ferrum oxydatum humidum, vermischt den Brei desselben mit 20 Theilen Citronensäure, erwärmt unter öfterem Durchrühren bis zur völligen Auflösung, verdunstet bis zu 1,21 bis 1,23 specif. Gewicht, streicht das syrupartige Liquidum auf Glasplatten dünn aus und lässt an einem warmen Orte völlig austrocknen, worauf sich das Präparat sehr leicht in prächtigen rubinroth durchsichtigen Lamellen davon ablösen lässt, die sich etwas schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser auflösen. — Genau genommen würde das aus dem Eisenvitriol resultirende Eisenoxyd 20,25 Theile Citronensäure erfordern, um das neutrale Salz $= \ddot{\bar{F}}e + 3C^4H^3O^4$ zu bilden, aber die 0,25 Citronensäure weniger gleichen wohl einen Verlust an Eisenoxyd bei dessen Herstellung aus.

Ferro-Ammonium citricum (Ammonio-Citrate of Iron s. Soluble Citrate of Iron. Dieses Doppelsalz (Jahresb. für 1866 S. 210) lehrt Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 509) auf die Weise bereiten, dass man die nach dem vorhergehenden Artikel aus 28 Theilen reinem Eisenvitriol dargestellte Lösung von citronensaurem Eisenoxyd so lange mit Ammoniakliquor versetzt, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr verschwindet, und die Flüssigkeit dann eben so, wie die von citronensaurem Eisenoxyd verdunstet und auf Glastafeln trocknen lässt. Man erhält es dann in glänzenden, dunkelrothen Lamellen, welche an der Luft leicht feucht werden, sich leicht in Wasser lösen, neutral reagiren, milde eisenartig schmecken, und deren Lösung durch Ammoniak nicht, aber durch Kaliumeisencyanür blau gefällt wird. Kaustisches Kali scheidet daraus mit Entwickelung von Ammoniak das Eisenoxyd ab. Beim Verbrennen liefert es 26,5 Procent Eisenoxyd. Dieses Präparat kann daher nur wie das nach Frederking's Vorschrift bereitete zusammengesetzt seyn $= (\ddot{F}e + 2C^4H^4O^4) + (\dot{N}H^4 + C^4H^4O^4)$, aber nicht wie das ursprüngliche von Haidlen (Jahresb. für 1844 S. 103) $= 2(\ddot{F}e + 3C^4H^4O^4) + 3(\dot{N}H^4 + C^4H^4O^4)$.

Ferro-Magnesia citrica (Citrate of Iron and Magnesia). Für die Bereitung dieses Doppelsalzes gibt Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 511) eine Vorschrift, nach welcher man das aus 25 Theilen Eisenvitriol in derselben Weise, wie zu dem vorhin angeführten Ferrum citricum, dargestellte Eisenoxydhydrat in 23 Theilen Citronensäure lösen, die Lösung mit Magnesia carbonica völlig sättigen, filtriren, das Filtrat verdunsten und zuletzt auf Glastafeln

trocknen lassen soll, wobei man es in Gestalt von dünnen, glänzenden, hellbraunen und nicht leicht feucht werdenden Lamellen erhält, welche also dieselbe Zusammensetzung haben, wie das im Jahresberichte für 1863 S. 119 angeführte Präparat $= (\ddot{F}e = 2C^4H^4O^4) + (\dot{M}g + C^4H^4O^4)$.

Ferro-Chininum citricum (Citrate of Iron and Quinine). Von einem so genannten Doppelsalze führt Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 510) die beiden folgenden in Nordamerika, England und Frankreich gebräuchlichen Arten unter Mittheilung der Bereitungsweise dazu auf:

a) *Ferro-Chininum citricum fuscum* (cum Ammonio citrico Ref.). Einerseits bereitet man nach dem beim Ferrum citricum vorhin angegebenen Verfahren von 28 Theilen Eisenvitriol ausgehend eine Lösung von citronensaurem Eisenoxyd; anderseits fällt man eine von 5 Theilen Chininum sulphuricum mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure hervorgebrachte Lösung mit Ammoniakliquor, bringt das ausgewaschene Chininhydrat in jene Lösung von citronensaurem Eisenoxyd, lässt es sich darin unter gelinder Erwärmung auch auflösen, fügt noch 8 Theile Ammoniakliquor von 0,934 spec. Gewicht hinzu, verdunstet und lässt am Ende auf Glastafeln trocknen. Man erhält dünne, durchsichtige, hellbraune (oft auch etwas dunkler braune), an der Luft zerfliessliche und daher in Wasser leicht lösliche Lamellen, welche ziemlich bitter schmecken, und deren Lösung durch Ammoniakliquor unter dunkelbrauner Färbung das Chinin abscheidet, weshalb bei der Bereitung ein Ueberschuss an Ammoniak vermieden werden muss. Das Präparat muss also *Eisenoxyd*, *Chinin* und *Ammoniak* in Verbindung mit *Citronensäure* enthalten und mithin ähnlich beschaffen seyn, wie das nach Fleurot (Jahresb. für 1865 S. 124) dargestellte. Eine Analyse oder Zusammensetzungsformel ist dafür nicht mitgetheilt worden.

b) *Ferro-Chininum citricum viride* (cum Ammonio citrico Ref.) *sic dictum anglicum*. Ist offenbar das Salz, von dem Braithwaite (Jahresb. für 1865 S. 124) sehr verschiedene und zum Theil sehr schlechte Proben im englischen Handel aufzählte, und dessen Bereitung nach Sticht nicht ganz leicht ist, aber auf folgende Weise gut gelingt: Eine von 28 Theilen Eisenvitriol nach dem oben beim Ferrum citricum angegebenen Verfahren hergestellte Lösung von citronensaurem Eisenoxyd wird mit $6^1/_4$ Theil krystallisirter Citronensäure und dem aus $5^1/_2$ Theil schwefelsaurem Chinin durch Ammoniakliquor ausgefällten und gut ausgewaschenen Chininhydrat vermischt, bis zur Lösung beider darin geschüttelt, dann unter fortwährendem Umrühren und gelindem Erwärmen mit im dünnen Strahl zufliessendem Ammoniakliquor von 0,886 spec. Gewicht vermischt, bis die Flüssigkeit eine schön grüne Farbe angenommen hat, wozu etwa 8 Theile Ammoniakliquor erforderlich sein werden, und man vermeide von demselben einen Ueberschuss, weil das Präparat sonst ein trübes und schlechtes Aussehen bekommen würde

(durch ausgeschiedenes Chinin?). Die klare grüne Flüssigkeit wird dann verdunstet und auf Glasplatten austrocknen gelassen. Es bildet schön grüne, glänzende, durchsichtige Lamellen, die an der Luft leicht feucht und im Lichte leicht trübe werden, daher sie im Dunklen getrocknet und aufbewahrt werden müssen.

Dieses Präparat muss ebenfalls *Eisenoxyd*, *Chinin* und *Ammoniak* in Verbindung mit *Citronensäure*, die letzteren 3 Körper jedoch in etwas relativ grösserer Menge enthalten, wie das vorhergehende Tripelsalz (weshalb ich beiden gleich in ihren Namen das „cum Ammonio citrico“ eingeschoben habe). In beiden kann ferner das citronensaure Eisenoxyd nicht mehr $\ddot{\bar{F}}e + 3C^4H^4O^4$ geblieben seyn, sondern es muss dasselbe so viel Citronensäure abgegeben haben, als Chinin und Ammoniak beanspruchen, was aber sicher nur durch eine Analyse festzustellen seyn dürfte, die noch nicht davon gemacht worden zu seyn scheint.

Ferro-Kali tartaricum cum Ammonio tartarico (Ammoniated Tartrate of Iron and Potassa) ist ein der werthvollsten und bei nordamerikanischen, englischen und französischen Aerzten beliebtesten Eisenpräparate, welches nach Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 511) auf folgende Weise bereitet wird:

Man digerirt das aus 28 Theilen Eisenvitriol nach dem oben beim Ferrum citricum angegebenen Verfahren hergestellte breiförmige Eisenoxydhydrat mit 20 Theilen reinem und namentlich kalkfreien, gepulverten Weinstein bei höchstens +60° bis zur völligen Lösung, fügt 2 Theile (nicht mehr) Ammoniakliquor von 0,886 spec. Gewicht hinzu, lässt absetzen, filtrirt, verdunstet und lässt zuletzt auf Glasplatten austrocknen. Man erhält dünne, dunkelrothe, kaum durchsichtige und sehr glänzende Lamellen, welche angenehm, milde und durchaus nicht eisenartig schmecken, an der Luft leicht feucht werden und sich leicht in Wasser lösen.

Um die richtige Beschaffenheit dieses Salzes zu erzielen, ist es erforderlich, dass das Eisenoxydhydrat dazu rein und frei von Eisenoxydul sey und dass man bei dem Auflösen und Verdunsten die Temperatur von +60° nicht übersteige, weil sich sonst Eisenoxyd ausscheidet, was mit der Citronensäure, wenn man sie unter denselben Umständen wie hier die Weinsäure anwendet, nicht der Fall ist, so dass man dadurch selbst die Citronensäure auf eine Verfälschung mit Weinsäure prüfen kann. Ohne Analyse, welche noch nicht gemacht worden zu seyn scheint, ist die chemische Constitution dieses Tripelsalzes nicht sicher vorzustellen.

Ferro-Ammonium tartaricum (Ammonio-Tartrate of Iron). Dieses Doppelsalz wird nach Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 512) auf folgende Weise bereitet:

Das aus 28 Theilen Eisenvitriol in der bei Ferrum citricum angegebenen Weise bereitete breiförmige Eisenoxyd wird mit 18 Theilen Weinsäure bis zur Lösung bei höchstens +60° digerirt, die Flüssigkeit mit Ammoniakliquor gesättigt (von dem dazu 18 bis 20 Theile nöthig seyn werden), filtrirt, verdunstet und zuletzt auf Glas-

platten trocknen gelassen. Es bildet dann leicht vom Glase ablösbare, dunkel- und fast schwarzrothe Lamellen, welche an der Luft leicht feucht werden.

Ferrum pyrophosphoricum cum *Ammonio citrico* (Pyrophosphate of Iron in plates). Dieses beliebt gewordene Doppelsalz wird nach Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 512) auf folgende Weise dargestellt:

Man löst das aus 75 Theilen gewöhnlichem krystallisirten phosphorsauren Natron in bekannter Weise durch Schmelzen dargestellte pyrophosphorsaure Natron in Wasser, kühlt die Lösung bis auf +10° ab und setzt so lange eine möglichst neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hinzu, gerade bis kein Niederschlag mehr erfolgt (eine dazu aus 35 Theilen Eisenvitriol bereitete Oxydlösung wird ungefähr dafür ausreichen). Der Niederschlag wird kalt völlig ausgewaschen und dann gepresst. Daneben sättigt man 20 Theile Citronensäure genau mit Ammoniakliquor, bringt die neutrale Lösung von citronensaurem Ammoniak zu dem noch feuchten Presskuchen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd, digerirt in gelinder Wärme, bis sich alles zu einer schön grünen Flüssigkeit aufgelöst hat und verdunstet in gelinder Wärme, zuletzt auf Glasplatten. Das Präparat löst sich dann leicht von den Glasplatten ab und bildet nun schöne, durchsichtige, grüne, an der Luft kaum feucht werdende, in Wasser leicht lösliche, milde und nur etwas säuerlich, aber nicht eisenartig schmeckende Lamellen, welche im Lichte roth werden.

Ferrum pyrophosphoricum cum *Natro citrico* wird eben so, wie das vorhergehende Salz bereitet, indem man aber die 20 Theile Citronensäure dazu mit kohlensaurem Natron (anstatt mit Ammoniak) sättigt. Dieses Doppelsalz hat auch ein eben so schönes Ansehen, ist aber nicht ganz so leicht löslich.

Will man alle diese amorphen Eisensalze von Ferrum citricum an in gleich dicken und dadurch besser aussehenden Lamellen oder Plättchen erzielen, so müssen die damit überstrichenen Glastafeln zum Trocknen ganz horizontal gelegt werden, weil sonst ihre halbflüssige Lösung nach einer Seite hinfliessen und hier dickere Massen zurücklassen würde. Bei ihrer Verdunstung und schliesslichen Austrocknung darf die Temperatur nie +50 bis 60° übersteigen.

Globuli Tartari martiati. Nach Thorey (Pharmac. Zeitschr. für Russland VI, 412) sollen die *Stahlkugeln*, wie Jedermann wisse, die unangenehme Eigenschaft haben, in ziemlich trockner Luft zu schimmeln oder auf der Oberfläche ein gleichsam marmorirtes Ansehen von Eisenoxyd, welches sich mit dem Sauerstoff der Luft erzeuge, bekommen (und kann man wohl noch hinzufügen, in Stücke zerfallen), und theilt er daher seine Erfahrung mit, dass alle diese Uebelstände nicht mehr stattfänden, wenn man sie nach der Herstellung und Austrocknung mit einer Lösung von Gummi arabicum dünn überstreiche und diesen Anstrich trocknen lasse. Sie sollen dann eine spiegelglatte Oberfläche bewahren und ein angenehmes

Aussehen darbieten, wie die Pariser Specialitäten, worauf das Publicum viel Werth lege.

Wir wissen allerdings, dass sich die Stahlkugeln in der erwähnten Art verändern können, aber wir wissen auch, dass sie es nicht thun, wenn sie vorschriftsmässig dargestellt worden sind und die Körper gebildet enthalten, welche Wittstein (Jahresb. für 1845 S. 126) darin nachgewiesen hat, wozu aber bekanntlich ein so ermüdender Weg führt, dass man häufig einfacher und kürzer in der Art davon abzukommen sucht, dass jene Uebelstände davon die Folge werden. Und wie die Französischen Apotheker die Stahlkugeln wohl herstellen, davon habe ich im Jahresb. für 1849 S. 145 eine Probe mitgetheilt.

Tinctura Ferri acetici Rademacheri. An die vorgeblich besseren und rationelleren Vorschriften zur Bereitung dieser Tinctur (wie die ursprüngliche von Rademacher), welche in den vorhergehenden Jahresberichten, namentlich für 1865 S. 125, mitgetheilt worden sind, schliesst wiederum Hagen (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VIII, 181) eine solche neue in folgender Weise:

R. Ferri sulphurici crystallisati Pts. 1.
Liq. Ferri sulphurici oxyd. (1,45 spec. Gew.) Pts. 4.
Aquae destillatae Pts. 10.
Aceti Vini Pts. 20.
Solutis mixtisque adde liquorem hunc, solvendo paratum e
Plumbi acetici Pts. 4.
Spir. Vini rectificatissimi Pts. 20.
Conquassatione peracta, filtra et serva.

Diese Vorschrift gründet Hagen auf das Resultat seiner Versuche, dass die fertige und keinen Absatz mehr erzeugende Tinctur nur noch etwa halb so viel, wie die ursprüngliche Lösung, an Eisen enthält (nämlich 1 Procent im metallischen Zustande berechnet), meist in Gestalt von Oxyd, aber auch von etwas Oxydul, was sich jedoch beim Aufbewahren allmälig ebenfalls noch in Eisenoxyd verwandelt.

Da nun einerseits die in der neuen Vorschrift verlangten 4 Theile des schwefelsauren Eisenoxyd-Liquors aus 2 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul bereitet werden und 3 Theile desselben 0,6 Theile metallisches Eisen enthalten, und anderseits die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte fertige Tinctur 56 Theile beträgt, worin die 0,6 Theile Eisen enthalten sind, so besitzt die Tinctur reichlich einen Gehalt an 1 Procent metallischem Eisen. Um den in der Rademacher'schen Tinctur vorkommenden und hier mangelnden Gehalt an Essigäther zu ersetzen, könnte man die 56 Theile der neuen Tinctur auch wohl noch mit etwa $^1/_6$ Theil Essigäther vermischen.

Die neue Tinctur hält sich vorzüglich gut und setzt nur mit der Zeit sehr wenig basisches Salz ab.

Weitere Versuche und Beobachtungen haben ferner Faust (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 217) gelehrt, dass die von ihm an-

gegebene und im Jahresberichte für 1865 S. 125 mitgetheilte Vorschrift zur Bereitung dieser Tinctur einer Abänderung bedarf. Der Alkohol in derselben wirkt nämlich, je nach den Umständen früher oder später, auf das neutrale essigsaure Eisenoxyd in der Art zersetzend, dass sich in der Tinctur dem Anschein nach bedeutende Mengen von Eisenoxydhydrat abscheiden. Diesem Uebelstande kann man gründlich abhelfen, wenn man den Alkohol aus der Tinctur ganz weglässt, indem auch kleinere Mengen davon jene Zersetzung hervorrufen. Da nun nach seiner Rücksprache mit Aerzten der Alkohol nur eine untergeordnete Bedeutung hat, so empfiehlt Faust, seine Vorschrift in der angegebenen Weise zu befolgen, aber den Alkohol daraus wegzulassen und ihn durch destillirtes Wasser zu ersetzen und, um den bekannten ätherischen Geruch der Tinctur zu erreichen, etwas Essigäther hinzuzufügen, etwa 1 Theil auf die Menge der früher gegebenen Vorschrift (288 Theile).

Eine so hergestellte Tinctur enthält, wie ich schon damals hinzufügte, ungefähr doppelt so viel Eisen, wie die nach Rademacher's Vorschrift bereitete, und bemerkt Faust (wahrscheinlich aus dem Grunde), dass man die nach seiner Vorschrift bereitete Tinctur noch mit ihrer halben Gewichtsmenge, aber nicht mit mehr Wasser verdünnen könne.

Manganum. Mangan.

Manganum oxydatum nativum. In Kleinasien unweit der Dardanellen kommt, wie Baur (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 154) berichtet, ein *Braunstein* in so reichem Maasse und Gehalt an Superoxyd vor, dass er, wenn die türkische Regierung nicht hinderlich in den Weg tritt, dem nahezu monopolisirten deutschen Minerale die stärkste Concurrenz wird machen können. Dieser Braunstein kommt zugleich mit Chromeisenstein vor und ist dort bisher auch dafür gehalten worden. Er tritt in ziemlich abnormen und schwer aufschliessbaren Stufen auf, so dass seine äusseren Eigenschaften eine Verwechselung mit anderen Mineralien und selbst, wie ein dortiger deutscher Geologe meinte, mit Schlacken wohl zulassen. Ein Weiteres darüber stellt Baur in Aussicht.

Cuprum. Kupfer.

Kupferhypersulfidammonium nennt Gescher (Annal. der Chem. und Pharm. CXLI, 350) die in schön hochrothen Prismen krystallisirende Verbindung = $Cu^2 + NH^4S^7$, über deren Bildung etc. ich im Jahresberichte für 1865 S. 130 aus Bloxam's Angaben referirte. Gescher hat dieselbe Verbindung auch auf directem Wege erhalten, indem er eine Lösung von Kupfervitriol in Ammoniakliquor so lange zu einem Multisulfuretum von Ammonium setzte, bis der im Anfang sich immer wieder lösende Niederschlag anfing ein bleibender zu werden, die Flüssigkeit dann rasch filtrirte und der Krystallisation überliess. Inzwischen scheidet sich mit der neuen

Verbindung auch Schwefel ab, wenn man eine zu hohe Schwefelungsstufe von Ammonium anwendet, was aber nicht stattfindet, wenn man dazu eine Lösung von genau NH^4S^3 bereitet, wie man sie durch Vermischen von NH^4S und NH^4S^5 erhält, oder wenn man Ammoniakliquor mit Schwefelwasserstoff bis zu NH^4S+HS sättigt, dieser Flüssigkeit eben so viel Ammoniakliquor zufügt, als zu ihrer Bereitung verwandt war, um so genau NH^4S zu bekommen, was man wieder in 2 gleiche Theile theilt, um den einen mit Schwefel bis zu NH^4S^5 zu sättigen und dann mit dem anderen wieder zu vermischen.

Aus dieser Verbindung schied Salzsäure nicht, wie Gescher vermuthete, ein CuS^3 ab, sondern nur ein Gemisch von CuS und 2S. Aber darum glaubt er doch, dass die interessante Verbindung nach der Formel $2CuS^3+NH^4S$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse (welche Formel auch schon Bloxam neben einer anderen dafür aufgestellt hatte), weil wir Beispiele von Schwefelsalzen genug kennten, bei denen das durch Säuren sich abscheidende Multisulfuret in Schwefel und eine niedere Schwefelungsstufe zerfalle.

Inzwischen hat Peltzer (Annalen der Chemie und Pharmacie CXXVIII, 180), wie auch Gescher (das. CXLIII, 375) selbst einräumt, dasselbe Salz und auf dieselbe Weise noch vor Bloxam dargestellt. Ueber dieses schöne Kupfersalz hat auch Vohl (Journ. für pract. Chem. CII, 32) seine Erfahrungen mitgetheilt.

Plumbum. Blei.

Lithargyrum praeparatum. Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 433) hat die sehr zu beachtende Beobachtung gemacht, dass gegenwärtig eine *präparirte Bleiglätte* im Handel vorkommt, welche 18 Procent fein zertheiltes metallisches und etwa $1/4$ Proc. schwefelsaures Bleioxyd enthält, was man ihr äusserlich nicht ansieht, was sich aber kundgibt, wenn man Bleipflaster damit kocht oder wenn man sie in verdünnter Essigsäure auflöst, wobei das metallische Blei in schwarzgrauen und mit Suboxyd überzogenen kleinen Körnchen zurückbleibt. Hager vermuthet, dass man dasselbe aus dem in Fabriken häufig abfallenden schwefelsauren Bleioxyd in irgend einer Art hergestellt habe, und er schliesst daran die ernste Mahnung, dass man auch das unscheinbarste aus dem Handel bezogene Präparat immer erst sorgfältig prüfen müsse, ehe man es aufnehme.

Bismuthum. Wismuth.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Von diesem Präparate bekam Gripekofen (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 492) eine Portion von einem Droguisten zur Prüfung, bei dem über dasselbe wiederholte Klagen geführt worden waren. Dieses Präparat zeigte sich auch wirklich falsch, indem Gripekofen darin 9 Procent *salpetersaures Bleioxyd* fand, welches schon mit Wasser daraus

aufgelöst erhalten und dann mit Reagentien constatirt werden konnte. Gripekofen glaubt nicht, dass dieses Bleisalz absichtlich zugesetzt worden, sondern dadurch hineingekommen sey, dass das Blei schon in der salpetersauren Wismuthlösung enthalten gewesen wäre und dass man das daraus durch Wasser gefällte Präparat nicht gehörig ausgewaschen habe. Diese Annahme sieht jedoch nicht wahrscheinlich aus, indem sich so viel salpetersaures Bleioxyd vielmehr aus der concentrirten sauren Lauge krystallisirt ausgeschieden haben würde, wie nachher aus der verdünnten Flüssigkeit, und hätte das angewandte metallische Wismuth auch wirklich so viel Blei enthalten, so wäre es selbst absichtlich verfälscht gewesen.

Stannum. Zinn.

Chloretum stannosum. Das *Zinnchlorür* kann, wie Nöllner (Zeitschr. f. Chem. X, 683) zeigt, mit *Chlornatrium* ein krystallisirbares Salz bilden, was aber kein eigentliches Doppelsalz ist, weil sich ausser ein wenig Wasser darin nur 1,5 Proc. Zinnchlorür mit 97,0 Proc. Chlornatrium in noch unbestimmter Art vereinigt finden. Dasselbe scheidet sich in Krystallen ab, wenn man eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür mit einer Chlornatrium enthaltenden Salzsäure versetzt. Die Krystalle sind Würfel und Cubo-Octaëder, in Wasser sehr leicht, aber gar nicht in starkem Alkohol löslich.

Nöllner vergleicht dieses Salz mit dem officinellen Ammonium muriaticum martiatum, welches Präparat wir aber doch wohl als eine Mischung von vielem (nach den verschiedenen Pharmacopoeen ungleichen Mengen) Salmiak mit dem für sich bekannten Doppelsalze $= \dot{F}eCl^3 + 2NH^4Cl + 2\dot{H}$ anzusehen haben dürften.

Hydrargyrum. Quecksilber.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Für das Tödten des Quecksilbers zu dieser Salbe hat Pons (Journ. de Pharmac. d'Anvers. XXIII, 114) eine

Divisor Hydrargyri (Quecksilbertödter) genannte Masse ermittelt, mit welcher das Quecksilber angeblich in 20 Minuten getödtet werden kann. Dieselbe wird erhalten, wenn man klaren *Terpenthin,* flüssigen *Storax* und pulverisirten *Campher* zu gleichen Gewichtstheilen vorsichtig bis zur völligen Vereinigung erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung gut verschlossen für die Verwendung aufbewahrt.

Will man nun die Quecksilbersalbe bereiten, so werden 40 Theile Quecksilber mit 6 Theilen des Quecksilbertödters bis zum Verschwinden des ersteren zusammengerieben und dem Product 44 Theile Schmalz in Portionen von allemal 6 Theilen nach einander innig einagitirt.

Die Angaben mögen wohl völlig richtig seyn, ohne Genehmigung der Aerzte dürften wir aber doch wohl solche Körper, wie

sie der Quecksilbertödter enthält, nicht in die Quecksilbersalbe bringen.

Da ferner die Prüfung der *grauen Quecksilbersalbe* nicht bloss auf eine völlige Tödtung des Quecksilbers darin gerichtet bleiben darf, sondern auch der gesetzliche Gehalt an Quecksilber ermittelt werden muss, so theilt Pile (Americ. Journ. of Pharmac. 1866 S. 200 und Wittstein's Vierteljahresschr. XVI, 429) vier Methoden für den letzteren Endzweck mit:

a. Man erhitzt eine gewogene Portion der Salbe mit der 4- bis 5fachen Menge gewöhnlicher Salzsäure zum Sieden, wobei sich das Quecksilber zertheilt am Boden absetzt und das Fett über der Säure geschmolzen ansammelt. Wird nach dem Abgiessen des Fettes und der Säure das Quecksilber noch 1 oder 2 Mal mit neuer Salzsäure erhitzt, so cohärirt es zu einer Kugel, die nun gewogen und auf die Salbe berechnet wird. Als Pile auf diese Weise 50 Gran einer aus gleichen Theilen Quecksilber und Fett bereiteten Salbe behandelte, bekam er nicht 25, sondern 24 Gran Quecksilber.

b. Man erhitzt die Salbe in einer Proberöhre mit starker Natronlauge, lässt nach einigen Minuten langem Kochen absetzen, decanthirt die Flüssigkeit ab, behandelt das zurückbleibende getödtete Quecksilber ein Paar Mal mit heissem Wasser, bis es zu einer Kugel zusammengelaufen, wägt dieselbe etc. Von 50 Gran derselben Salbe bekam er auf diese Weise nur 23,5 Gran Quecksilber.

c. Man zieht aus der Salbe das Fett durch wiederholtes Behandeln mit Benzin aus, behandelt das zurückgebliebene Quecksilber mit Alkohol und darauf mit Salzsäure, bis es zusammengelaufen etc. Dadurch bekam er aus 50 Gran derselben Salbe nur 23 Gran Quecksilber.

d. Die vierte Methode endlich ist dieselbe, wie sie bereits Neidhart und Löw (Jahresb. für 1864 S. 162) ermittelt und empfohlen haben, nämlich durch Berechnung nach dem specifischen Gewicht der Salbe. Bei seinen desfallsigen Versuchen bekam Pile nahe dieselben Zahlen, wie jene, nämlich es hatte eine Salbe aus 10 Theilen Fett mit

1	Theil	Quecksilber	ein	specif.	Gewicht	von	0,981
2	„	„	„	„	„	„	1,065
3	„	„	„	„	„	„	1,147
4	„	„	„	„	„	„	1,229
5	„	„	„	„	„	„	1,311
6	„	„	„	„	„	„	1,393
7	„	„	„	„	„	„	1,471
8	„	„	„	„	„	„	1,548
9	„	„	„	„	„	„	1,625
10	„	„	„	„	„	„	1,700

Da diese genaue Bestimmung des specifischen Gewichts besondere Schwierigkeiten macht, so hält Ref. die unter a angeführte Methode für die einfachste und sicherste, um so mehr, da selbst bei aller Sorgfalt verschiedene Fette auch einen geringen Einfluss auf das specifische Gewicht haben können.

Chloretum hydrargyricum. Bekanntlich hat sich zur Bereitung des *Quecksilberchlorids* im Grossen die Methode am zweckmässigsten herausgestellt, nach welcher man gleiche Atome schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chlornatrium zu gleichen Atomen vermischt und sublimirt, wobei nach

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{HgO+\ddot{S}}\\ \hline \mathrm{NaCl}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\mathrm{HgCl}\\ \hline \mathrm{NaO+\ddot{S}}\end{array}\right.$$

ganz einfach Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron gebildet werden, von denen sich das erstere sublimirt und das letztere zurückbleibt.

Bei der Fabrikation des Quecksilberchlorids in dieser Weise im Grossen hat nun aber Fleck (Journ. für pract. Chem. XCVIII, 246) darin eine Schwierigkeit erkannt, bei der bekannten Behandlung des Quecksilbers mit Schwefelsäurehydrat ein schwefelsaures Quecksilberoxyd zu erlangen, welches kein Oxydulsalz mehr enthält, in Folge dessen ein mehr oder weniger Quecksilberchlorür einschliessendes Quecksilberchlorid erhalten wird. Diesem Uebelstande kann allerdings abgeholfen werden, wenn man den Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxyd wiederholt erkalten lässt, mit Salpetersäure vermischt und den Ueberschuss von dieser und der Schwefelsäure wegrauchen lässt, bis sich kein Oxydulsalz mehr darin zeigt, allein Fleck findet es für die Fabrikation im Grossen einfacher und vortheilhafter, bei der Sublimation gleichzeitig die Erfahrung in Anwendung zu bringen, zufolge welcher sich Quecksilberchlorür und Salzsäure beim Erhitzen nach

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{Hg^2Cl}\\ \mathrm{HCl}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\mathrm{2HgCl}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

in freiem Wasserstoff und in Quecksilberchlorid umsetzen, und dem zufolge das Oxydul-haltige Quecksilberoxydsalz mit so viel mehr Schwefelsäure und Chlornatrium zu sublimiren, dass die erstere aus dem letzteren die nöthige Salzsäure erzeugt, und daher geschieht nach ihm die Bereitung in folgender Weise:

Es werden allemal 10 Theile Quecksilber mit 12,5 Theilen Schwefelsäurehydrat $= \dot{H}\ddot{S}$ in bekannter Weise behandelt und das Product unter Umrühren abgeraucht, bis man eine grauweisse Salzmasse hat, die nun ein Gemisch von neutralem und saurem schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist, nebst mehr oder weniger schwefelsaurem Quecksilberoxydul, und die man mit 9 Theilen Chlornatrium vermischt und sublimirt. Der Process verläuft dann nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{array}{c}\mathrm{2Hg}\\ \mathrm{5\dot{H}\ddot{S}}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{r}\mathrm{2\ddot{S}}\\ \mathrm{1Hg\ddot{S}}\\ \mathrm{1Hg\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}}\\ \hline \mathrm{3NaCl}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\mathrm{2HgCl}\\ \mathrm{3\dot{N}a\ddot{S}}\\ \mathrm{1HCl}\end{array}\right.$$

Die dabei auftretende Salzsäure ist es dann, welche eine daneben etwa entstehende Menge von Quecksilberchlorür nach der obigen Erklärung in Quecksilberchlorid verwandelt.

Die Sublimation soll schon bei +200° beginnen und dann ganz regelmässig verlaufen.

Jodetum hydrargyrosum. Das *Quecksilberjodür* will Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 20) in der pharmaceutischen und medicinischen Praxis von nun an und ohne Zweifel mit vollem Recht

Hydrargyrum jodatum viride genannt wissen, weil die gewöhnliche Bezeichnung „Hydrargyrum jodatum flavum" doppelt unrichtig sey, indem das richtig beschaffene Präparat eine *grüne* Farbe mit nur einem Stich ins Gelbe besitze, und indem eine *gelbe* Farbe ja nur dem Quecksilberjodürjodid zukomme.

Vor einigen Jahren hatte Rieckher ferner der Commission für die Verfassung der Pharmacopoea germaniae 3 Methoden zur Bereitung des Quecksilberjodürs vorgelegt, nämlich

a) die schon lange bekannte durch Zusammenreiben von 2 Atomen Quecksilber mit 1 Aequivalent Jod unter Befeuchten mit Alkohol, an deren wohl bekannten Schwierigkeiten und Unsicherheiten er jetzt wieder erinnert;

b) die von Duflos in seinem chemischen Apothekerbuche empfohlene, nach welcher man 81 Theile einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul von 1,10 spec. Gewicht mit der Lösung von 8 Theilen essigsaurem Natron in 24 Theilen Wasser vermischen und dann mit der Lösung von 5 Theilen Jodkalium in 5 Theilen Wasser 15 bis 20 Minuten ununterbrochen durchschütteln und das gebildete Product abfiltriren soll. Der Zweck dieser Vorschrift besteht darin, dass die freie Salpetersäure in dem Quecksilberliquor verhindert wird, aus dem entstehenden Jodür Quecksilber wegzunehmen und dasselbe dadurch mehr oder weniger in gelbes Jodürjodid zu verwandeln, und zwar dadurch, dass sich die Quecksilberlösung zunächst mit dem essigsauren Natron in salpetersaures Natron und in essigsaures Quecksilberoxydul verwandelt, welches letztere sich grösstentheils ausscheidet, aber dann mit dem Jodkalium in essigsaures Kali und Quecksilberjodür umsetzt. Das Verfahren ist ganz sinnreich, aber etwas umständlich und kostbar, sowie es auch ein chlorfreies essigsaures Natron und eine oxydfreie Quecksilberlösung voraussetzt; und

c) eine neue durch Behandeln von Quecksilberjodid mit Quecksilber zu gleichen Atomen, welche er jetzt erst specieller abhandelt, weil obige Commission die unter a angeführte Methode ausgewählt hatte, und er den Gegenstand ruhen liess, bis er für seine Methode in Duflos einen Gewährsmann fand, indem dieser in der neuen dritten Auflage seiner „Prüfung chemischer Arzneimittel" sagt, dass die alte Bereitungsweise durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod nicht zu empfehlen sey, dass aber ein Zusammenreiben von Jod mit Quecksilberjodid und Auswaschen des Products viel zweckmässiger erscheine.

Auf diese neue Methode wurde Rieckher durch die analoge Bereitung des Quecksilberchlorürs aus Quecksilberchlorid mit Queck-

silber geführt, und sie besteht einfach darin, dass man allemal 11 Theile reines metallisches Quecksilber mit 25 Theilen rothem Quecksilberjodid in einem Porcellanmörser unter Befeuchten mit Alkohol zusammenreibt, bis man ein homogenes dunkelgrünes Pulver hat, in welchem mit einem bewaffneten Auge keine Quecksilberkügelchen mehr gesehen werden können. Das so erhaltene Product muss dann noch zur Befreiung von etwaigen Resten von Quecksilberjodid so oft wiederholt mit Alkohol schüttelnd behandelt werden, bis derselbe durch Schwefelwasserstoff kein aufgenommenes Quecksilberjodid mehr ausweist. Die noch hinzugefügten Eigenschaften, Aufbewahrung und Prüfung kann ich hier als bekannt voraussetzen.

Das Verhalten verschiedener *Quecksilbersalze* gegen *Schwefelcyankalium* =KS+ЄyS ist von Philipp (Poggend. Annal. CXXXI, 86) genauer wie bisher studirt worden.

a. *Salpetersaures Quecksilberoxyd* gibt mit Schwefelcyankalium einen weissen Niederschlag, der nach der Formel HgS+ЄyS zusammengesetzt ist. Dieser Niederschlag ist sowohl im überschüssigen Quecksilbersalze als auch in einem Ueberschuss von Schwefelcyankalium auflöslich, und er löst sich daher beim Eintröpfeln des letzteren in das erstere immer wieder auf, bis gleiche Atome zusammengekommen sind und diese sich vollständig umgesetzt und ausgefällt haben, worauf überschüssiges Schwefelcyankalium den Niederschlag allmälig wieder auflöst, und dann hat sich in der Flüssigkeit ein Doppelsalz $= (HgS+ЄyS)^2+(KS+ЄyS)$ gebildet. Jener weisse, bei gleichen Atomen gebildete und völlig ausgeschiedene Niederschlag =HgS+ЄyS ist in kaltem Wasser kaum löslich, aber leicht löslich in Salzsäure, Schwefelcyankalium, salpetersaurem Quecksilberoxyd, Chlorkalium, Chlorammonium und in siedendem Wasser, aus welchem letzteren er beim Erkalten in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen oder kleinen Prismen wieder anschiesst. Ammoniak färbt ihn schön gelb. Beim Aufbewahren, besonders im Lichte, zersetzt er sich allmälig und dann wird er durch Ammoniak schmutzig grün gefärbt, so wie auch von Salzsäure mit Zurücklassung eines bald schwarzen bald rothen Körpers aufgelöst. Beim Erhitzen bläht er sich zu schlangenförmigen Massen auf und daher ist er das Material zu den sogenannten Pharaoschlangen (Jahresb. für 1866 S. 379).

b. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* gibt nur dann mit Schwefelcyankalium einen weissen Niederschlag von der dem Oxydul entsprechenden Schwefelcyanverbindung $=Hg^2S+ЄyS$, wenn man das Schwefelcyankalium zu einem bedeutenden Ueberschuss des Quecksilberoxydulsalzes in verdünnter Lösung setzt. Der Niederschlag fällt auch dabei zuweilen grau aus, wird aber, wenn man ihn in der Flüssigkeit verweilen lässt, bald rein weiss. Unter anderen Umständen und Verhältnissen erhält man immer einen schwarzen, aus HgS+ЄyS und metallischem Quecksilber gemengten Niederschlag. Setzt man umgekehrt die saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls zu einer concentrirten Lösung von Schwefelcyanka-

lium, so erhält man einen durch metallisches Quecksilber schwarz gefärbten Niederschlag, aber nach diesem folgt beim weiteren Zusatz bis zum Ueberschuss ein rein weisser Niederschlag, welcher richtiges Hg^{2}S+ꞒyS ist. Man kann daher diese Verbindung sogleich rein bekommen, wenn man den ersten schwarzen Niederschlag beim Eintritt des weissen abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul allmälig bis zum Ueberschuss versetzt, aber man kann auch gleich ohne zu filtriren bis zu diesem Punkte fällen und den nun grauen Niederschlag in der Flüssigkeit 1 bis 2 Tage oder so lange liegen lassen, bis er rein weiss geworden ist, indem sich dann das Quecksilber daraus in der freien Säure auflöst und der weiss gewordene Niederschlag nun ebenfalls =Hg^{2}S+ꞒyS ist. Diese Verbindung ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich, wird durch Kali und Ammoniak schwarz, durch Salzsäure in Quecksilberchlorür verwandelt, und durch siedende Salzsäure unter Abscheidung von Quecksilber aufgelöst. Schwefelcyankalium bildet damit unter Abscheidung von Quecksilber eine Lösung von (HgS+ꞒyS)^{2}+(KS+ꞒyS). Beim Erhitzen bläht sich dieselbe auch auf, aber nicht so schön schlangenförmig, wie das HgS+ꞒyS. Im Lichte wird diese Verbindung zersetzt.

c. *Quecksilbercyanid* in concentrirter Lösung gibt mit Schwefelcyankalium einen Krystallbrei, aber in verdünnter Lösung eine Ausscheidung von schön perlmutterglänzenden Blättchen, welche wahrscheinlich nach der Formel KS+Ꞓy+2HgꞒy+4$\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Diese Verbindung ist in Wasser nur wenig löslich, kann aber mit heissem Wasser umkrystallisirt werden, und dann erhält man sie in schönen feinen Prismen. Die Lösung derselben wird weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt.

d. *Quecksilberjodid* löst sich in einer Lösung von Schwefelcyankalium sehr leicht auf. Eine concentrirte gesättigte Lösung dieser Art ist gelblich gefärbt und scheidet beim Verdünnen mit Wasser gelbes Quecksilberjodid ab, was dann bald die bekannte schön rothe Farbe annimmt. Wird die concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man ein gelbes Salz, welches durch Wasser sogleich in rothes Quecksilberjodid und in Schwefelcyankalium zerfällt. Unerklärbar bleibt es dabei, dass sich das Quecksilberjodid auch in einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium auflöst. Die in der concentrirten Lösung vorhandene Verbindung ist =KS+ꞒyS+2HgJ+4$\dot{H}$. — Versetzt man die concentrirte Lösung derselben mit Schwefelcyankalium im Ueberschuss, so wird sie beim Verdünnen mit Wasser nicht gespalten.

e. *Quecksilkerchlorid* gibt sowohl in verdünnter als auch in concentrirter Lösung mit Schwefelcyankalium keine Fällung, und stellt man eine concentrirte, mit Schwefelcyankalium im Ueberschuss versetzte Lösung zur Krystallisation, so schiessen aus derselben zuerst Chlorkalium, dann Doppelsalze von HgS+ꞒyS und KS+ꞒyS und zuletzt grössere Krystalle an, welche entweder ein Doppelsalz von KꞒl und HgS+ꞒyS oder von HgꞒl und KS+ꞒyS zu seyn scheinen. Setzt man aber festes Quecksilberchlorid zu ei-

ner concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium, so löst es sich in grosser Menge darin auf, bis beim Sättigungspunkte die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche eine lockere Verbindung von HgCl und KS+CyS zu seyn scheinen, indem sie beim Erhitzen mit der Flüssigkeit oder beim Verdünnen mit Wasser reines HgS+CyS abscheiden, welches auf diese Weise besonders schön krystallisirt erhalten wird, wenn man 1 Atom Quecksilberchlorid in heissem Wasser löst, der Lösung 2 Atome Schwefelcyankalium zusetzt und die Mischung erkalten lässt.

f. *Quecksilberbromid* verhält sich gegen Schwefelcyankalium ganz analog, wie Quecksilberchlorid.

g. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd* verhält sich gegen Schwefelcyankalium dem salpetersanren Quecksilberoxyd völlig analog (vgl. oben „a").

Argentum. Silber

Weltzien (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLII, 105) hat die interessante Entdeckung gemacht, dass *Silber*, wenn man es in Gestalt von blankem Blech in eine völlig neutrale Lösung von Wasserstoffsuperoxyd HO^2 legt, sein Atomgewicht verdoppelt und dann eigenthümliche Verbindungen eingeht, ähnlich wie solches beim Kobalt von Kobaltür bekannt ist. Er nennt es daher nach dieser Verdoppelung auch

Argentür $= Ag^2$. Dasselbe ist isolirt noch nicht bekannt, aber in dem Maasse, wie es unter den angeführten Umständen entsteht, treibt es aus dem Wasserstoffsuperoxyd 1 Atom Sauerstoff aus, den man daher auf dem Blech in Gestalt von Gasblasen auftreten sieht, um sich mit dem übrig bleibenden Wasser zu vereinigen und sich in Gestalt von

Argentürhydrat $= 2Ag^2 + 2\dot{H}$ in der Flüssigkeit aufzulösen. Diese Lösung färbt sich an der Luft braun unter Ausscheidung einer nur geringen Menge von fein zertheiltem metallischen Silber, wird nicht durch Schwefelwasserstoff verändert, aber durch Kalilauge braun gefällt, und ist Weltzien geneigt, diesen Niederschlag für Argentüroxyd oder Silberoxydul zu halten. Salzsäure scheidet daraus nur langsam ein Gemisch von Chlorsilber und metallischem Silber ab, und beim Verdunsten gibt die Lösung einen farblosen, mikroskopisch krystallinischen Rückstand, der ein Gemisch von metallischem Silber und

Argentidhydrat $= 2Ag\dot{H}$ ist, welches sich beim Behandeln mit Wasser auflöst, während das Silber, welches die Hälfte von dem in dem Argentürhydrat beträgt, in Gestalt von roth durchscheinenden Krystallen zurückbleibt. Die Lösung des Argentidhydrats reagirt schwach alkalisch und scheidet mit Salzsäure sogleich nur Chlorsilber allein daraus ab.

Wenn Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd einwirkt, so werden bekanntlich beide unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas das erstere zu Wasser und das letztere zu fein zertheiltem

Silber reducirt, aber Weltzien hat nun gefunden, dass auch dabei das letztere mit anderem Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Argentürhydrat hervorbringt.

Bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Silber entsteht auch an diesem ein grauweisser Ueberzug, welcher vielleicht ein Silbersuperoxyd $= \ddot{A}g$ oder $2Ag^2O^2$ ist.

Aurum. Gold.

Chloretum aurico-kalicum. Das *Kaliumgoldchlorid* ist von Darmstaedter (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. V, 127) dargestellt und analysirt worden. Es bildet dünne sechsseitige Tafeln oder gut ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, und ist nach der Formel $KGl + AuGl^3 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt.

Chloretum aurico-ammonicum. Das *Ammoniumgoldchlorid* ist ebenfalls von Darmstaedter dargestellt und analysirt worden. Es bildet ganz ähnliche Krystallformen, wie das vorhergehende Salz, aber mit anderen Winkeln, und ist nach der Formel $NH^4Gl + AuGl^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

Diese Resultate stimmen nicht im Wassergehalt mit den früheren von Johnston. Das *Natriumgoldchlorid* hat Darmstaedter nicht analysirt, wiewohl es für uns gerade wichtig gewesen wäre, zu erfahren, ob die dafür angenommene Formel $NaGl + AuGl^3 + 4\dot{H}$ auch unrichtig ist, indem wir es so in dem

Aurum muriaticum natronatum bekanntlich mit vielem Chlornatrium gemengt vorkommend betrachten. Aber wahrscheinlich ist es darin durch Abdunsten zur Trockne wasserfrei enthalten.

Fischer (Dingl. Polyt. Journ. CLXXXII, 31 u. 129) hat durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass der

Goldpurpur keine Oxydationsstufe des Goldes enthält und daher auch nach den Formeln $\dot{A}u\ddot{S}n^3 + 4\dot{H}$ (Berzelius) und $\dot{A}u\ddot{S}n + \dot{S}n\ddot{S}n + 4\dot{H}$ (Figuier — Jahresb. für 1845 S. 143) nicht zusammengesetzt seyn kann, sondern dass er Zinnoxydhydrat ist, in ähnlicher Art durch die purpurfarbige Modification von metallischem Gold gefärbt, wie ein gebeiztes Zeug durch Farbstoffe, so dass man den Goldpurpur auch mit einem Farbenlack vergleichen kann. Der Process seiner Bildung aus Goldchlorid mit Zinnchlorür besteht mithin nach

$$\left.\begin{matrix} AuGl^3 \\ 3SnGl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} Au \\ 3SnGl^2 \\ \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} 3SnGl^2 \\ 6HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 3SnO^2 \\ 6HGl \end{matrix}\right.$$

einfach darin, dass sich 1 Atom Goldchlorid mit 3 Atomen Zinnchlorür zu 1 Aequivalent Gold in der purpurrothen Modification und zu 3 Atomen Zinnchlorid umsetzt, welches letztere darauf mit 6 Atomen Wasser einerseits 6 Atome frei werdender Salzsäure und 3 Atome Zinnoxyd erzeugt, wobei dieses Zinnoxyd aus der Flüssigkeit das nöthige Wasser zum Hydrat bindet, dem das purpurrothe Gold wie ein Farbstoff in- oder adhärirt. Aus diesem Grunde hat

der Goldpurpur auch nur unter einerlei Umständen eine gleiche Zusammensetzung, während ungleiche Verhältnisse und ungleiche Beschaffenheit der Ingredienzen, ungleiches Zusammenmischen derselben, ungleich viel Wasser, ungleiche Temperatur etc. das Verhältniss zwischen Gold, Zinnoxyd und Wasser mannichfach abändern. Nach der oben vorgestellten atomistischen Gleichung sollte der Goldpurpur allerdings Gold und Zinnoxydhydrat in dem Atom-Verhältniss wie 1:3 enthalten und unter derselben günstigen Verhältnissen bekam auch Fischer einen der Formel $Au + 3\ddot{Sn} + 8\dot{H}$ entsprechenden schönen Goldpurpur. Nun aber ist es bekannt, dass nicht allein Zinnchlorid, sondern selbst auch Zinnchlorür durch viel Wasser unter Ausscheidung von Zinnoxydhydrat zersetzt werden, und wendet man daher einen Ueberschuss von Zinnchlorür oder ein Zinnchlorid enthaltendes Zinnchlorür und die zu deren Umsetzung hinreichende Menge von Wasser an, so muss in demselben Verhältniss der Goldpurpur reicher an Zinnoxydhydrat ausfallen, und unter solchen Verhältnissen bekam Fischer Goldpurpurproben, welche bei der Analyse den Formeln $Au^2 + \ddot{Sn}^7 + 16\dot{H}$, $Au + 5\ddot{Sn} + 10\dot{H}$ und $Au + 6\ddot{Sn} + 12\dot{H}$ entsprechende Resultate gaben, und demnach dürfte aber doch wohl ein nach der Formel $Au + 3\ddot{Sn} + 8\dot{H}$ zusammengesetztes Product als ein *normaler* Goldpurpur angesehen werden müssen, wiewohl ein grösserer Gehalt an Zinnoxyd für die technische Anwendung desselben keinen erheblichen Einfluss haben wird.

Der Goldpurpur wird durch Salpetersäure nur etwas heller gefärbt, aber sonst nicht angegriffen. Salzsäure zieht daraus viel, aber nicht alles Zinnoxyd aus und lässt demnach zinnhaltiges Gold zurück; auf geglühten Goldpurpur hat Salzsäure jedoch keinen Einfluss. Königswasser und Goldchlorid lösen den Goldpurpur leicht und völlig auf, aber nach dem Glühen löst Königswasser daraus nur Gold auf mit Zurücklassung von Zinnoxyd. Ammoniakliquor wirkt nicht auf Goldpurpur, und die Angabe von Proust, Fuchs, Capaun, Bolley und diesen zufolge auch Berzelius, dass er darin löslich sey, muss demnach auf einen Irrthum beruhen.

d. Pharmacie organischer Körper.

I. Organische Säuren.

Acidum aceticum. In einem besonderen Werkchen (Das spec. Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Bonn 1866, bei M. Cohen & Sohn) hat Oudemanns nach einer geschichtlichen Einleitung die Resultate seiner eigenen verdienstlichen Versuche über die Bereitung der Essigsäure und die specif. Gewichte ihrer Mischungen mit Wasser vorgelegt, und zwar die letzteren in 41 Tabellen für alle Temperaturen von 0° bis 40°, von denen hier die Mittheilung der beiden für 15° und 20° C. völlig genügen wird:

Spec. Gew. bei +15°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +15°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +15°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.
0,9992	0	1,0459	34	1,0725	68
1,0007	1	1,0470	35	1,0729	69
1,0022	2	1,0480	36	1,0733	70
1,0037	3	1,0492	37	1,0737	71
1,0052	4	1,0502	38	1,0740	72
1,0067	5	1,0513	39	1,0742	73
1,0083	6	1,0523	40	1,0744	74
1,0098	7	1,0533	41	1,0746	75
1,0113	8	1,0543	42	1,0747	76
1,0127	9	1,0552	43	1,0748	77
1,0142	10	1,0562	44	1,0748	78
1,0157	11	1,0571	45	1,0748	79
1,0171	12	1,0580	46	1,0748	80
1,0185	13	1,0589	47	1,0747	81
1,0200	14	1,0598	48	1,0746	82
1,0214	15	1,0607	49	1,0744	83
1,0228	16	1,0615	50	1,0742	84
1,0242	17	1,0623	51	1,0739	85
1,0256	18	1,0631	52	1,0736	86
1,0270	19	1,0638	53	1,0731	87
1,0284	20	1,0646	54	1,0726	88
1,0298	21	1,0653	55	1,0720	89
1,0311	22	1,0660	56	1,0713	90
1,0324	23	1,0666	57	1,0705	91
1,0337	24	1,0673	58	1,0696	92
1,0350	25	1,0679	59	1,0686	93
1,0363	26	1,0685	60	1,0674	94
1,0375	27	1,0691	61	1,0660	95
1,0388	28	1,0697	62	1,0644	96
1,0400	29	1,0702	63	1,0625	97
1,0412	30	1,0707	64	1,0604	98
1,0424	31	1,0712	65	1,0580	99
1,0436	32	1,0717	66	1,0553	100
1,0447	33	1,0721	67		

Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.
0,9983	0	1,0126	10	1,0261	20
0,9997	1	1,0140	11	1,0274	21
1,0012	2	1,0154	12	1,0287	22
1,0026	3	1,0168	13	1,0299	23
1,0041	4	1,0181	14	1,0312	24
1,0055	5	1,0195	15	1,0324	25
1,0069	6	1,0208	16	1,0336	26
1,0084	7	1,0222	17	1,0348	27
1,0098	8	1,0235	18	1,0360	28
1,0112	9	1,0248	19	1,0372	29

Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.	Spec. Gew. bei +20°.	Gehalt an $\dot{H}\bar{A}$.
1,0383	30	1,0604	54	1,0700	78
1,0394	31	1,0611	55	1,0700	79
1,0405	32	1,0618	56	1,0699	80
1,0416	33	1,0624	57	1,0698	81
1,0426	34	1,0630	58	1,0696	82
1,0437	35	1,0636	59	1,0694	83
1,0448	36	1,0642	60	1,0691	84
1,0458	37	1,0648	61	1,0688	85
1,0468	38	1,0653	62	1,0684	86
1,0478	39	1,0658	63	1,0679	87
1,0488	40	1,0663	64	1,0674	88
1,0498	41	1,0667	65	1,0668	89
1,0507	42	1,0671	66	1,0660	90
1,0516	43	1,0675	67	1,0652	91
1,0525	44	1,0679	68	1,0643	92
1,0534	45	1,0683	69	1,0632	93
1,0543	46	1,0686	70	1,0620	94
1,0551	47	1,0689	71	1,0608	95
1,0559	48	1,0691	72	1,0589	96
1,0567	49	1,0693	73	1,0570	97
1,0575	50	1,0695	74	1,0549	98
1,0583	51	1,0697	75	1,0525	99
1,0590	52	1,0699	76	1,0497	100
1,0597	53	1,0700	77		

Die Zahlen in beiden Tabellen für den Gehalt an Essigsäurehydrat $=\dot{H}\bar{A}$ drücken die Procente desselben aus. Sie weisen aufs Neue wieder aus, dass mit der Zunahme des $\dot{H}\bar{A}$ das spec. Gewicht bis zu einem gewissen Grade steigt und von diesem allmälig wieder abnimmt, so dass z. B. nach dieser letzten Tabelle ein Essigsäurehydrat von 1,0525 spec. Gewicht 56 und auch nur 1 Procent Wasser enthalten kann, was wohl zu berücksichtigen ist, wenn man nach dem specif. Gewicht den Gehalt an Essigsäure ableiten will. Ausserdem weisen diese Resultate aus, dass das Maximum der Dichtigkeit von einem bestimmten Atomverhältniss zwischen Essigsäure und Wasser nicht abhängig ist.

Acetum crudum. Die Prüfungsmethoden des *Essigs* auf seinen Säuregehalt, welche bis jetzt vorgeschlagen worden sind, hat Herb (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 381) einer Prüfung und Beurtheilung unterworfen und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass den drei an die Methode zu stellenden Anforderungen: *Einfachheit* im Verfahren, *Schnelligkeit* in der Ausführung und *Sicherheit* in den Resultaten entschieden keine besser entspricht, wie die von Fleck (Jahresb. für 1855 S. 107) mit Kalkwasser, und zwar vollkommen, wenn man darin noch einige von ihm erforschte Verbesserungen einführt, welche namentlich die Geräthschaften dazu und deren Handhabung betreffen.

Der Apotheker W. A. Herb zu *Pulsnitz* in Sachsen erbietet sich, die dazu nöthigen Utensilien (Flasche mit Heberrohr, Burette, Maasröhre, Becherglas, Glasstäbchen etc.) nebst einer speciellen Gebrauchsanweisung und Tabelle, woraus man die Essigsäureprocente nach den verbrauchten C. C. Kalkwasser sogleich ablesen kann, Jedem zu liefern, der ihn darum ersucht. Da man nun ohne diese Hülfsmittel die Prüfung nicht ausführen kann, und da man dieselben wohl nicht besser und preiswürdiger als von Herrn Herb wird beziehen können, so glaube ich mit dieser Nachweisung einer specielleren Erörterung der Methode vollkommen überhoben zu seyn.

In Betreff der Bestimmung der Essigsäure mittelst titrirter Natronlauge macht Merz (Journ. für pract. Chem. CI, 301) darauf aufmerksam, dass die Anwendung von Lackmustinctur dabei dadurch Zweifel herbeiführe, dass ihre rothe Farbe sehr allmälig durch Violett in Blau übergehe. Nun hat man das Violett wohl mit der Annahme zu erklären gesucht, dass das neutrale essigsaure Natron selbst alkalisch reagire, was aber ganz unrichtig ist, und man kann nur behaupten, dass es sich gegen Curcumatinctur ganz indifferent verhält und dass es die Lackmustinctur violett färbt und dadurch das Hervortreten der reinen rothen Farbe bei Zusatz einer geringen Menge von freier Essigsäure verhindert. Denn als Merz durch Schmelzen des essigsauren Natrons und Behandeln mit Wasser eine Lösung des völlig neutralen Salzes bereitet hatte und diese mit Lackmustinctur versetzte, zeigte die Mischung von oben hineingesehen eine violette Farbe, welche durch ein Tröpfchen der Normal-Natronlauge rein blau und darauf durch einen Tropfen Essig wieder violett wurde, in Folge dessen also, wenn man Natronlauge zur Bestimmung anwenden will, so lange davon zusetzen muss, bis die Flüssigkeit von oben hineingesehen rein blau und frei von Roth erscheint. Inzwischen hält Merz die Anwendung von Curcumatinctur dazu viel zweckmässiger und empfehlenswerther, weil sie einen schärfer begrenzten Farbenwechsel gewährt. Löst man essigsaures Natron auf und setzt man die Curcumatinctur hinzu, so färbt sie sich nur hellgelb und darauf durch einen Tropfen Natronlauge *braun*, aber durch 1 Tropfen Essig wieder gelb.

Acidum tartaricum. In der *Weinsäure* hat Bodenstab (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 198) einen Gehalt an Blei in doppelter Art gefunden, nämlich als Oxyd mit der Säure verbunden, in Folge dessen die Lösung derselben durch Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei abschied, und als Metall, welches aussen den Krystallen anhing und beim Auflösen mit Wasser in Gestalt von kleinen Blättchen zurückblieb. Die anhängenden Partikelchen des Blei's waren unter einer Loupe deutlich erkennbar als dunkle mit einem weissen Anfluge (weinsaures Bleioxyd) überdeckte Punkte, welche in einem Mörser mit Wasser zerrieben metallisch glänzend erschienen.

Die Säure war als Acidum tartaricum purissimum verkauft worden, und bei der Nachfrage erfuhr Bodenstab, dass der sie producirende Fabrikant mit derselben die meisten Droguenhandlungen

schon lange versorgt habe. Dagegen hat **Bodenstab** eine viel theurere Weinsäure von **Rump & Lehners** in Hannover bezogen und stets rein befunden.

Bodenstab vermuthet ganz richtig, dass der Bleigehalt durch Verdunsten und Krystallisiren in Gefässen von Blei hineingekommen seyn dürfte. In Folge der Anwendung von Bleigefässen zu Operationen im Grossen, wo Gefässe von Glas, Porcellan etc. nicht ausreichen, hat man gegenwärtig fast alle im Grossen fabricirten Salze etc. auf Blei zu prüfen. In der Weinsäure ist er früher schon oft gefunden, in der Citronensäure (Jahresb. für 1866 S. 248) noch kürzlich wieder in derselben Weise etc.

Acidum citricum. Zur Unterscheidung der *Citronensäure* von der Weinsäure und folglich auch zur Prüfung der ersteren auf einen Gehalt an der letzteren haben **Chapmann & Smith** (Zeitschrift für Chemie X, 413) eine stark alkalische Lösung von übermangansaurem Kali sehr geeignet befunden. Setzt man nämlich zu dieser Lösung ein citronensaures Salz, so färbt sich die Mischung beim Erhitzen bis zum Sieden grün und bleibt auch grün, wenn man sie noch länger kocht. Setzt man aber zu jener Lösung ein weinsaures Salz, so scheidet sich beim Erhitzen sofort Mangansuperoxyd ab. Daraus folgt, dass die Citronensäure in einer alkalischen Flüssigkeit die Uebermangansäure nur bis zu der, bekanntlich eine grüne Lösung gebenden Mangansäure, die Weinsäure dagegen bis zum Mangansuperoxyd reduciren kann, und dürfte daher zu dieser Prüfung eine alkalische grüne Lösung von mangansaurem Kali vielleicht noch zweckmässiger seyn, welche von der Citronensäure unverändert gelassen, aus welcher Weinsäure aber Mangansuperoxyd ausscheiden würde.

Will man demnach eine vorliegende freie Citronensäure von der Weinsäure unterscheiden, so hat man dieselbe natürlich vor der Vermischung mit der alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali mit Kali zu sättigen, auch ist es wohl klar, dass wenn die Citronensäure zugleich mit Weinsäure vorliegt, sich ebenfalls Mangansuperoxyd abscheiden wird, jedoch im Verhältniss zu dem Gehalt ungleich weniger, was dann aber schwer zu schätzen seyn dürfte, so dass Ref. die im Jahresberichte für 1858 S. 140 nach **Spiller** und **Barbet** mitgetheilten Methoden zur Unterscheidung und wechselseitigen Prüfung beider Säuren nicht allein einfacher, sondern auch mehr zu leisten scheinen.

Wegen der gegenwärtigen Bereitungsweise der Citronensäure s. den Artikel „Magnesia citrica“ S. 237.

Acidum gallotannicum. In Folge der Angaben von **Procter** und **Hager** über fremde Bestandtheile in der gewöhnlichen *Gerbsäure* (Jahresb. für 1865 S. 141), und über deren Entfernung daraus, hat nun **Heinz** (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 469) ein einfaches und wie es scheint, sehr zweckmässiges Verfahren ermittelt, dieselbe so zu reinigen, dass sie ganz geruchlos wird und mit Wasser eine völlig klare Lösung bildet:

Man löst z. B. 6 Theile käufliche Gerbsäure in einem Porcellanmörser mit 12 Theilen warmem destillirten Wasser auf, setzt 1/2 bis 1 Theil Aether hinzu, schüttelt mehrere Male nach einander tüchtig durch, lässt die dann entstandene trübe und schmutzig grüne Mischung einige Stunden ruhig stehen, wobei sich die fremden Beimischungen in gleichsam coagulirten Flocken absondern, filtrirt nun und verdunstet zur Trockne.

Offenbar wird auch der bekanntlich so fest in der Gerbsäure gebundene Aether durch das Wasser mit verdrängt und bei dem Verdunsten verflüchtigt.

Natur der Gallusgerbsäure. In der weiter unten bei dem Artikel „Glucoside" nachgewiesenen Abhandlung von Hlasiwetz ist derselbe geneigt, die Gallusgerbsäure nicht mehr als ein Glucosid zu betrachten, wofür sie bekanntlich Strecker (Jahresb. für 1852 S. 128) erklärt hat, und welche Betrachtung derselben dann auch sehr allgemein anerkannt worden ist. Schon war das ganze Resultat der Versuche desselben, wie ich schon damals bemerkte, nicht geeignet, als wahrscheinlich anerkannt zu werden, weil dabei eine denselben entsprechende Menge von Zucker bei Weitem nicht erhalten war, und zeigte auch 6 Jahre nachher Kawalier (Jahresb. für 1858 S. 141), dass die gewöhnlich dargestellte Gerbsäure eine Quantität von Zucker mechanisch beigemengt enthält, welche der von Strecker angeblich als erzeugt gefundenen ziemlich gleich zu achten war. Nach diesen und den Resultaten von Stenhouse, Wetherill (Jahresb. für 1847 S. 174) etc., glaubt nun Hlasiwetz die Gallusgerbsäure als einen Körper betrachten zu müssen, der sich zu der Gallussäure analog verhalte, wie der Diäthylen-Alkohol zum Aethylglycol, und somit ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{28}H^{20}O^{18}$ ausdrücken zu können, mit der auch die vorliegenden Resultate von Elementar-Analysen am besten übereinstimmten. Die Verwandlung der Gerbsäure durch Säuren etc. erfolgt dann ganz einfach mit 2 Atomen Wasser nach

$$\left.\begin{array}{c}C^{28}H^{20}O^{18}\\ \hline 2HO\end{array}\right\} = 2C^{14}H^{12}O^{10}$$

durch Umsetzung in 2 Atome Gallussäure, ohne alle Nebenproducte, wie solches auch schon Wetherill und Kawalier dargelegt hatten.

Hierbei erinnere ich daran, dass Kawalier der gewöhnlich dargestellten Gallusgerbsäure ausser bis zu 8 Procent Zucker auch bis zu 8 Procent eines leichtlöslichen Körpers beigemengt fand, den er aber nicht zu isoliren vermochte, der sich jedoch dadurch zeigte, dass er bei der Behandlung der Gallusgerbsäure mit Säuren neben der Gallussäure als unlösliche Ellagsäure auftrat. Sollte der dieselbe liefernde Körper nicht die in den Galläpfeln zugleich vorkommende Granatgerbsäure betreffen, welche nach S. 139 dieses Berichts bei der Verwandlung durch Säure einerseits Zucker und anderseits Ellagsäure liefert? (Vergl. ferner den folgenden Artikel)

Acidum gallitannicum. Die Basicität der *Gallussäure* $= C^{14}H^{12}O^{10}$ ist von Hlasiwetz (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLII,

238) sehr ausführlich besprochen worden. Diese Säure war bisher schon für eine *dreibasische* erklärt worden, gründet man aber die Entscheidung auf die Anzahl von Wasseratomen, die man aus einer Säure ausscheiden und durch eben so viele Atome basischer Oxyde ersetzen kann, so muss die Gallussäure eine *vierbasische* seyn, indem nicht allein schon einige solche vierbasischer Salze von derselben bekannt sind, sondern Hlasiwetz denselben noch ein neues Barytsalz $=\dot{B}a^4+C^{14}H^4O^6+5\dot{H}$ hinzugefügt hat. Wegen einiger dann noch hinzugefügten weiter gehenden theoretischen Demonstrationen kann ich hier nur auf die Abhandlung verweisen.

Da die Gallussäure aus der Gallusgerbsäure erzeugt wird, so hat Löwe (Journ. für pract. Chem. CII, 111) Versuche angestellt, um die Gallusgerbsäure umgekehrt aus der Gallussäure zu regeneriren. Zunächst tritt er der Ansicht von Knop, Rochleder etc. bei, nach welcher die Gallusgerbsäure kein Glucosid ist, aber er glaubt nun durch seine Versuche zeigen zu können, dass die Gerbsäure von Galläpfelgerbsäure (worunter er die gewöhnliche unreine, Zucker etc. enthaltende Gallusgerbsäure versteht) ein Oxydationsproduct von der Gallussäure sey, was ihm durch seine im Kleinen angestellten Versuche in so weit geglückt zu seyn scheint, dass er durch die Oxydation der Gallussäure ein wenigstens in den Reactionen mit der Gallusgerbsäure übereinstimmendes amorphes Product hervorgebracht hat.

Es ist nämlich bekannt, dass, wenn man eine Lösung der Gallussäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, die anfangs klare Mischung sich dann bald färbt, trübt und metallisches Silber absetzt. Das Silberoxyd muss somit seinen Sauerstoff an die Gallussäure abgegeben haben, ohne dass es bis jetzt untersucht worden war, was dadurch aus der Gallussäure entsteht. Löwe verfolgte daher diese Reaction und er bekam nach Abscheidung des überschüssigen salpetersauren Silbers, der frei gewordenen Salpetersäure etc. eine amorphe und in Wasser leicht lösliche, tief gelbe und gummiartige Masse, welche er nach ihren Reactionen für Gallusgerbsäure ansehen zu können glaubt. Mit der freien Gallussäure gelingt die Ueberführung derselben in jene Masse nicht vollständig, indem dabei immer ein Theil der Gallussäure unverändert bleibt, selbst wenn noch mehr salpetersaures Silberoxyd zugefügt wurde, was seiner Ansicht nach durch die dabei freiwerdende Salpetersäure bedingt wird, denn als er dann in ähnlicher Art eine Lösung von gallussaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt stehen liess, war nach einer gewissen Zeit alle Gallussäure verschwunden und dieselbe amorphe Masse gebildet, welche jedoch etwas dunkler gefärbt war. Das Specielle über die Behandlung bis zu dieser Masse übergehe ich hier noch bis auf Weiteres, aber ich will noch die Reactionen derselben hinzufügen:

Die Lösung derselben in Wasser reagirt sauer, schmeckt stark zusammenziehend, fällt organische Basen, Leimlösung und Metallsalze ungefähr eben so, wie die gewöhnliche Gallusgerbsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure gab sie eine Lösung und diese wieder-

um beim Verdunsten einen gelben gummiartigen Rückstand, in welchem sich mikroskopische, höchst feine, concentrisch gruppirte Krystallbüschel zeigten, an denen aber nicht sicher erkannt werden konnte, ob sie regenerirte Gallussäure waren, wiewohl der Rückstand und seine Auflösung durch essigsaures Eisenoxyd tief schwarzblau wurde. Sie verwandelt ferner Thierhäute in Leder, gibt mit den ätzenden und kohlensauren Alkalien dunkelgelbe Lösungen, die sich aber in der Luft nicht verändern. Von Aether wird sie auch aufgelöst.

Ob diese Masse nun wirklich Gallusgerbsäure war und die nicht ganz damit stimmenden Reactionen ihren Grund in der völligen Reinheit haben, müssen weitere Versuche lehren.

In Folge dieser Angaben hat auch Barfoed (Journ. für pract. Chem. CII, 314) einige Beobachtungen über das Verhalten der Gallussäure gegen salpetersaures Silberoxyd mitgetheilt, die aber über die Verwandlung derselben in Gallusgerbsäure noch keine weiteren Nachweisungen darbieten.

2. Organische Basen.

Erkennung und Abscheidung organischer Basen. Die im Jahresberichte für 1857 S. 128 nach Sonnenschein mitgetheilte Bereitung der zu diesem Endzweck bekanntlich so wichtig gewordenen *Phosphormolybdänsäure* genügt nach Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 337) nicht, und sucht er darin den Grund, warum dieses so vorzügliche Reagens mitunter im Stiche gelassen habe. Er hat daher die Bereitungsweise so speciell angegeben, dass man es nach derselben stets sicher richtig beschaffen herstellen kann:

Man löst eine beliebige Menge von chemisch reinem molybdänsauren Ammoniak in der 10fachen Gewichtsmenge reinem Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, so lange als dadurch noch ein Niederschlag entsteht, setzt dann noch einen kleinen Ueberschuss von diesem phosphorsauren Natron und noch 10 Mal so viel Wasser hinzu, als molybdänsaures Ammoniak angewandt war, und lässt nach gehörigem Durchrühren oder Durchschütteln 12 Stunden lang ruhig stehen, wobei sich der entstandene gelbe Niederschlag zu Boden setzt. Die darüber stehende klare Flüssigkeit versetzt man für jede Unze des ursprünglich angewandten molybdänsauren Ammoniaks mit 6 Tropfen Phosphorsäure, rührt nun den Niederschlag gut durch einander und filtrirt. Der auf dem Filtrum gebliebene Niederschlag wird gut ausgewaschen, in 20 Mal so viel Wasser, als molybdänsaures Ammoniak angewandt war, aufgeschlämmt und unter fortwährendem Umrühren damit auf +120 bis 123° erhitzt. Dann setzt man mittelst eines kleinen Theesiebes fein zerriebenes kohlensaures Natron in kleinen und nur nach völligem Auflösen wiederholten Portionen hinzu, bis nur noch eine geringe Menge von dem sich dabei auflösenden gelben Niederschlage ungelöst zurück ist, um einen Ueber-

schuss an kohlensaurem Natron sicher zu vermeiden, und filtrirt die Lösung von dem Rest des Niederschlags ab. Die filtrirte Lösung wird in einer möglichst flachen Porcellanschale auf einem Sandbade unter stetem Umrühren zur Trockne verdunstet, die trockne Masse für jede halbe Unze mit 10 Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. durchfeuchtet, in einen Tiegel gebracht und dieser zum Austreiben des Ammoniaks einer angemessenen Glühhitze ausgesetzt. Dann durchfeuchtet man die Masse darin nach dem Erkalten nochmals mit einigen Tropfen Salpetersäure, stellt den Tiegel 2 Tage lang an einen kühlen Ort und wiederholt das Glühen desselben. Nach dem Erkalten löst man die Masse in der 16fachen Menge eines Gemisches von 15 Theilen Wasser und 1 Theil Salpetersäure auf und filtrirt. Man hat nun eine gelbliche Flüssigkeit, welche das verlangte Reagens ist und bei der Anwendung stets richtige Resultate gibt. Wie schon bekannt muss sie gut verschlossen und völlig gegen Ammoniakgas geschützt aufbewahrt werden.

In dem *Kaliumkadmiumjodid* hat ferner Marmé (Zeitschrift für analyt. Chem. VI, 123) ein sehr nützliches Reagens zur Erkennung organischer Basen entdeckt.

Dieses Reagens wird für diesen Endzweck auf die Weise hergestellt, dass man eine concentrirte Lösung von Jodkalium im Sieden mit Jodkadmium sättigt und die Flüssigkeit dann mit dem gleichen Volum einer kalt gesättigten Lösung von Jodkalium vermischt. Eine so concentrirte Lösung des Reagens ist lange haltbar, aber nach einer Verdünnung mit Wasser zersetzt sie sich.

Aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung fällt das neue Reagens selbst bei starker Verdünnung: Nikotin, Coniin, Piperin, Morphin, Codein, Thebain, Narkotin, Narcein, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Berberin, Bebeerin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Curarin, Cytisin. Dagegen reagirt es nicht auf Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatinin, Kreatin, Leucin, Taurin und Xanthin. In gleicher Art wirkt es auch nicht auf die Glucoside: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Colocynthin, Helleboreïn, Helleborin, Asparagin und auch nicht auf fixes und flüchtiges Alkali in angesäuerter Lösung.

Die Niederschläge, welche das neue Reagens mit den im Vorstehenden erwähnten organischen Basen gibt, sind beim Entstehen weiss und flockig, werden aber zum Theil bald krystallinisch. Sie sind unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und in einem Ueberschuss des Reagens selbst, aber weniger löslich in Wasser. Beim längeren Stehen zersetzen sie sich zum Theil, wie solches auch bei den Niederschlägen mit Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Wismuthjodid bekannt ist.

Aus den Niederschlägen können die organischen Basen abgeschieden erhalten werden, wenn man die Lösung derselben mit einem entsprechenden Alkali übersättigt und die dadurch frei gemachte organische Base durch Schütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel auszieht, z. B. Strychnin und viele andere Basen mit Benzin.

In Rücksicht auf die Empfindlichkeit des neuen Reagens bemerkt Marmé, dass Chinin und Strychnin noch bei einer 10000-fachen Verdünnung flockig und vollständig gefällt werden. Morphin wird aus einer verdünnteren Lösung in relativ grossen federigen Krystallen niedergeschlagen.

Superjodide von organischen Basen. Bekanntlich bringen die Lösungen der organischen Basen mit Jod einen nahezu gleich aussehenden braunen Niederschlag hervor, der für die Erkennung der Gegenwart derselben sehr characteristisch ist, aber für ihre Unterscheidung keine weitreichende und erhebliche Bedeutung hat. Pelletier war der erste, welcher diese Producte von einigen Basen mit Jod entdeckte und sie durch Zusammenreiben derselben mit Jod etc. darstellte, dem es aber noch nicht gelang, die Natur derselben befriedigend aufzuklären. Man wusste schon lange, dass das Jod nur schwach darin gebunden ist und schon durch Kleister darin erkannt wird, und hat meist angenommen, dass wenigstens ein Theil des Jods als ein Substituent für Wasserstoff in die Zusammensetzung eingetreten sey, aber Tilden (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 99) hat nun einige Verbindungen dargestellt und damit gezeigt, dass diese Annahme nicht richtig seyn kann, indem aus einer Lösung derselben alles Jod durch salpetersaures Silberoxyd als Jodsilber ausgefällt wird. Dagegen erklärt Tilden die Vermuthung von Anderson für richtig, dass ein Theil des Jod in Gestalt von Jodwasserstoffsäure darin enthalten sey, indem er fand, dass unterschwefligsaures Natron nur so viel Jod als integrirendes Glied in den Verbindungen ausweist, dass man sie als Verbindungen von Jod mit den jodwasserstoffsauren Salzen der Basen und mit Krystallwasser betrachten muss. Tilden hat dann diese Verbindungen von Caffein und von Strychnin dargestellt, beschrieben und analysirt. Das

Caffeinsuperjodid $=(C^{16}H^{20}N^{4}O^{4}, HJ + 2J)^{2} + 3\dot{H}$ wird am besten erhalten, wenn man Caffein in schwachem, mit Jodwasserstoff stark angesäuerten Alkohol auflöst und die Lösung der Luft aussetzt. Die Jodwasserstoffsäure sättigt dann also das Caffein und der Ueberschuss derselben erzeugt mit dem Sauerstoff der Luft Wasser und freies Jod, welches mit dem jodwasserstoffsauren Caffein in Verbindung tritt und so das Superjodid erzeugt, was sich in dem Maasse seiner Bildung in langen und schön metallisch grün glänzenden Prismen abscheidet, welche, da sie beim Waschen mit Wasser ihren Metallglanz verlieren, zur Entfernung der Mutterlauge ein wenig mit schwachem Alkohol, dem einige Tropfen einer durch freies Jod schwach gefärbten Jodwasserstoffsäure zugesetzt worden sind, abgespült und dann im luftleeren Raume getrocknet werden müssen.

Setzt man dagegen eine Lösung von Jod in Alkohol zu einer Lösung von schwefelsaurem oder jodwasserstoffsaurem Caffein, so erzeugt sich ein schwarzer körniger Niederschlag[1], der viel mehr Jod enthält und jedenfalls ein anderes Product ist, welches sich wahrscheinlich auch erzeugt, wenn man jenes Superjodid in Alko-

hol löst, was leicht und mit brauner Farbe geschieht, und die Lösung verdunstet, wobei ein Theil unverändert wieder anschiesst, aber der grössere Theil in kleinen schwarzen Warzen.

Unter einem Mikroskope zeigen die Krystalle von dem richtigen Caffeinsuperjod die sämmtlichen Eigenschaften der polarisirenden Krystalle vom Herapathit (Jahresb. für 1852 S. 136) oder des schwefelsauren Salzes eines analogen Chininjodids, nur ist leider das durchgehende Licht bedeutend gefärbt und wollte es nicht gelingen, grössere und bessere Krystalle zu erlangen.

Aethyl-Caffeinsuperjodid $=(C^{16}H^{20}N^4O^4 + C^4H^{10}J) + 2J$ betrifft dieselbe Verbindung, worin aber die Jodwasserstoffsäure durch Aethyljodür ausgewechselt worden ist, und sie entsteht, wenn man Caffein mit Aethyljodür 4 Stunden lang auf +130° erhitzt; die dann Jodwasserstoff und etwas freies Jod enthaltende Flüssigkeit setzt nach vorsichtigem Verdunsten das Aethyl-Caffeinsuperjodid in glänzenden braunen Schuppen ab, und aus der Mutterlauge scheidet eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure noch mehr davon ab. Es ist in Alkohol nicht sehr löslich und kann daher mit demselben regelmässig krystallisirt erhalten werden. Durch anhaltendes Digeriren einer Lösung von Caffein in Alkohol mit Aethyljodür kann man das erstere nicht völlig in die neue Verbindung einführen. — Methyljodür scheint mit dem Caffein die entsprechende Verbindung noch leichter zu geben.

Strychninsuperjodid $= (C^{42}H^{44}N^2O^4 + HJ) + 2J$ erzeugt sich nicht nach der schon von Pelletier angegebenen Methode durch Zusammenreiben von 1 Theil Jod mit 2 Theilen Strychnin, Auswaschen der entstandenen Masse mit siedendem Wasser (wodurch jodwasserstoffsaures Strychnin daraus entfernt wird) und Krystallisiren des braunen Rückstandes, indem man dadurch orangegelbe Schuppen erhält, welche nach der Formel $(C^{42}H^{44}N^2O^4 + HJ)^2 + J)$ zusammengesetzt und daher nur ein Jodür sind. Löst man dagegen salzsaures oder jodwasserstoffsaures Strychnin in verdünntem Alkohol und versetzt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Jod in Alkohol, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der nach dem Auflösen in heissem Alkohol beim Erkalten in glänzenden rothbraunen Prismen anschiesst, welche das verlangte Superjodid sind.

Dasselbe Strychninsuperjodid ist auch von Jörgensen (Annal. de Ch. et de Phys. 4 Ser. XI, 114) dargestellt, *Strychnin-Trijodür* genannt und genauer beschrieben worden. Derselbe bereitet es auf die Weise, dass er eine Lösung von salpetersaurem Strychnin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, wobei es aus concentrirter Flüssigkeit in rothbraunen krystallinischen Flocken und aus verdünnter Flüssigkeit in dünnen goldgelben Prismen niederfällt. Beim Umkrystallisiren mit Alkohol erhält man es dann in langen dunkelbraunen und bläulich metallglänzenden Nadeln, welche dem übermangansauren Kali ähnlich aussehen. Im polarisirten Lichte zeigen sich die Krystalle tief braun und fast schwarz, wenn die Längenachse mit der Polarisationsebene parallel ist, aber nur hellgelb und fast farblos, wenn jene gegen diese vertical ist. Zur Lö-

sung bedürfen sie 14000 Theile Wasser von $+15^{\circ}$, während sie sich in Alkohol sehr leicht, in Chloroform nur sehr wenig und in Aether und Schwefelkohlenstoff fast gar nicht lösen. Durch salpetersaures Silberoxyd wird das Strychninsuperjodid leicht zersetzt und dabei entstehen Jodsilber, jodsaures Silberoxyd etc. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser gehen die 2 Aequivalente Jod daraus weg (der Rückstand würde also dann wohl jodwasserstoffsaures Strychnin seyn müssen?). Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Abscheidung von Jod mit carmoisinrother und darauf dunkelrother Farbe auf. Salpetersäure löst es in gelinder Wärme zu einem blutrothen Liquidum auf, woraus beim Kochen freies Jod weggeht. Starke Salzsäure scheint es unverändert aufzulösen. Löst man es in warmem Alkohol auf, der mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt worden ist, so scheidet es sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Ammoniakliquor zersetzt es rasch unter Abscheidung von reinem Strychnin.

Von diesem Strychninsuperjodid hat Jörgensen dann auch noch die folgenden interessanten Verbindungen dargestellt:

a. *Strychnin-Quecksilberjodid* $= (C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + HJ) + 2HgJ$, worin also nur die additionellen 2J sich mit Quecksilber vereinigt haben. Es bildet sich, wenn man die Lösung des Strychninsuperjodids in heissem Alkohol mit metallischem Quecksilber schüttelt, und aus dem heissen Alkohol scheidet es sich dann in hellgelben, dreieckigen Tafeln ab, welche in Wasser unlöslich und in Alkohol sehr schwer löslich sind. Salpetersäure scheidet daraus rothes Quecksilberjodid ab und Schwefelwasserstoff bildet damit Schwefelquecksilber. Durch Schütteln der Lösung des Strychninsuperjodids in heissem Alkohol mit Zink und mit Magnesium entstehen analoge krystallisirende Verbindungen, welche diese Metalle anstatt Quecksilber enthalten.

b. *Methyl-Strychninsuperjodid* $= (C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + C^{2}H^{6}J) + 2J$ ist demnach das Strychninsuperjodid, worin Methyljodür anstatt Jodwasserstoffsäure gebunden vorkommt. Zunächst bereitet man durch Auflösen gleicher Atome Strychnin und Methyljodür in heissem Alkohol und Krystallisirenlassen das Methyl-Strychninjodür $= C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + C^{2}H^{6}J$, löst dieses wiederum mit 2 Aequivalenten Jod in heissem Alkohol und lässt erkalten, wobei die obige Verbindung nun in oft mehrere Centimeter langen, braungelben, diamantglänzenden und bläulich schimmernden Nadeln anschiesst. Im polarisirten Lichte sind die Krystalle blassgelb, wenn die Achse derselben gegen die Polarisationsebene vertikal steht, aber purpurroth, wenn jene zu dieser parallel gerichtet ist. Beim Erhitzen mit Wasser entweicht daraus Jod.

c. *Aethyl-Strychninsuperjodid* $= (C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + C^{4}H^{10}J) + 2J$ wird in ähnlicher Weise, wie das vorhergehende, mit Aethyljodür und Jod erhalten, und bildet einen braungelben Niederschlag, der nach dem Auflösen in heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in langen braungelben, diamantglänzenden, 4seitigen Nadeln mit azurblauem Reflex krystallisirt. Beim anhaltenden Kochen mit

Wasser gibt es Jod ab, bis man zuletzt Aethyl-Strychninjodür hat, was aus der farblos gewordenen Flüssigkeit in weissen seideartigen Nadeln anschiesst. Mehr als 2 Aequivalente Jod kann das Aethyl-Strychninjodür nicht aufnehmen, was dagegen mit dem

d. *Amyl-Strychninsuperjodid* $= (C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + C^{10}H^{22}J) + 2J$ der Fall ist, welcher Körper mit Amyljodür und Jod in ganz analoger Weise erhalten wird und auch ganz analoge Verhältnisse darbietet, wie das Methyl-Strychninsuperjodid. Wird nämlich das Amyl-Strychninsuperjodid mit einer Lösung von Jod in Alkohol im Ueberschuss behandelt, so löst es sich darin auf, und beim Erkalten schiesst daraus ein Körper an, welchen Jörgensen

Amyl-Strychninpentajodür nennt. Derselbe ist nach der Formel $= (C^{42}H^{44}N^{2}O^{4} + C^{10}H^{22}J) + 4J$ zusammengesetzt und enthält also doppelt so viel Jod, wie das vorhergehende Product. Er bildet fast schwarze vierseitige Nadeln, welche bis zu $+100°$ erhitzt werden können, ohne dass sie schmelzen oder Jod abgeben.

Dieselben Verbindungen hat Jörgensen endlich auch von Brucin hervorgebracht, nämlich zunächst das

Brucinsuperjodid $= (C^{46}H^{52}N^{2}O^{8} + HJ) + 2J$ dadurch, dass er eine Lösung von schwefelsaurem Brucin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzte, den dabei entstandenen braunrothen Niederschlag in heissem Alkohol löste und erkalten liess, wobei es sich in langen, braunvioletten und diamantglänzenden Nadeln abschied. Im polarisirten Lichte verhalten sich dieselben umgekehrt wie die von der entsprechenden Strychnin-Verbindung, denn darin erscheinen sie hellgelb, wenn die Achse derselben mit der Polarisationsebene parallel ist, aber purpurbraun mit einer blauen Nuance, wenn jene mit dieser vertikal ist. Mit diesem Brucinsuperjodid stellte Jörgensen dann die folgenden complicirteren Verbindungen her:

a. *Methyl-Brucinsuperjodid* $= (C^{46}H^{52}N^{2}O^{8} + C^{2}H^{6}J) + 2J$ in ganz analoger Art, wie das entsprechende Methyl-Strychninsuperjodid. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in schön braunrothen, diamantglänzenden und zu Rosetten sich vereinigenden Blättern, welche im durchfallenden Lichte gelbroth erscheinen und bei auffallendem Lichte dunkelblau schimmern. Auf polarisirtes Licht haben sie keinen Einfluss, was dagegen bei der entsprechenden Strychninverbindung der Fall ist. — Dieses Jodid kann noch einmal so viel additionelles Jod binden und mit demselben, wie Jörgensen es nennt, ein

Methyl-Brucinpentajodür $= (C^{46}H^{52}N^{2}O^{8} + C^{2}H^{6}J) + 4J$ hervorbringen, wenn man es zugleich mit vielem Jod in heissem Alkohol auflöst, woraus es beim Erkalten dann als diese neue Verbindung in kleinen, fast schwarzen, das Licht blau reflectirenden Prismen anschiesst, die im polarisirten Lichte bei paralleler Achsenstellung undurchsichtig schwarz und bei vertikaler Stellung ungleich dunkelroth erscheinen.

b. *Aethyl-Brucinsuperjodid* $= (C^{46}H^{52}N^{2}O^{8} + C^{4}H^{10}J) + 2J$ wird in analoger Weise wie das Aethyl-Strychninsuperjodid dargestellt. Es schiesst aus der Lösung in Alkohol in halbkugeligen Gruppen

von goldglänzenden, rothgelben Prismen an und sieht dem reducirten Kupfer sehr ähnlich aus. Gewöhnlich hat es keine Wirkung auf polarisirtes Licht, aber zuweilen erhält man rhombische Blätter, welche in einer Richtung purpurroth und in der anderen hellgelb erscheinen. Dieses Jodid kann ebenfalls doppelt so viel additionelles Jod binden und damit, wie es Jörgensen nennt, ein

Aethyl-Brucinpentajodid $=(C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}+C^{4}H^{10}J)+4J$ hervorbringen, wenn man es mit Jod in ähnlicher Art, wie Methyl-Brucinsuperjodid, behandelt. Es bildet sehr schöne, vierseitige, tief metallisch grüne Nadeln, die sich im polarisirten Lichte umgekehrt, wie das Methyl-Brucinpentajodid, verhalten und daher bei paralleler Richtung undurchsichtig und bei vertikaler Richtung purpurroth erscheinen. Es gibt schon bei +65 bis 70° Jod ab.

c. *Amyl-Brucinsuperjodid* $=(C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}+C^{10}H^{22}J)+2J$ wird mit Amyljodür etc. in analoger Weise wie das Amyl-Strychninsuperjodid bereitet. Es bildet sehr dünne, gelbrothe, seidenartig glänzende Nadeln, welche im polarisirten Lichte bei paralleler Richtung braun und bei vertikaler Richtung gelb erscheinen. Es kann ebenfalls noch 2 Aequivalente Jod aufnehmen und damit ein

Amyl-Brucinpentajodür $=(C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}+C^{10}H^{22}J)+4J$ liefern, welches in langen, bläulichgrünen, metallisch glänzenden rhombischen Nadeln anschiesst, die völlig undurchsichtig sind und welche in der Farbe und Glanz den Flügeldecken des Goldkäfers, Cetonia aurata, ähnlich aussehen.

d. *Allyl-Brucinsuperjodid* $=(C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}+C^{6}H^{10}J)+2J$ wird mit Allyljodür etc. in analoger Art, wie das Aethyl-Brucinsuperjodid dargestellt, und es ist diesem auch im Ansehen täuschend ähnlich, indem es diamantglänzende braune und sternförmig gruppirte Krystalle bildet. Im polarisirten Lichte schwankt ihre Farbe zwischen gelb und roth. Mit noch 2 Aequivalenten Jod erzeugt es ein

Allyl-Brucinpentajodür $=(C^{46}H^{52}N^{2}O^{8}+C^{6}H^{10}J)+4J$, welches lange vierseitige Nadeln bildet, deren Farbe und Glanz den Canthariden ähnlich sind. Gewöhnlich sind die Krystalle undurchsichtig, aber einzelne seltene dünne Krystalle erscheinen im polarisirten Lichte bei paralleler Richtung tief violettroth und bei vertikaler Richtung undurchsichtig.

Jörgensen will die Darstellung und Beschreibung solcher Verbindungen auch noch auf die übrigen Basen ausdehnen und mittheilen, worüber er einstweilen bemerkt, dass die Bereitung derselben etwas schwieriger sey, dass die Verbindungen aber an Schönheit im Ansehen nicht nachständen.

Morphinum. Nachdem Schachtrupp die wohl bekannten Bereitungsmethoden des *Morphins* von Sertürner, Seguin, Robiquet, Thomson, Hottot, Robinet, Wittstock, Merck, Mohr & Herzog und Rump historisch und mit einigen beurtheilenden Bemerkungen vorgeführt hat, knüpft er (Archiv der Pharm. CLXXXI, 27) daran eine neue Methode, welche als eine, durch Ver-

meidung des bei grösseren Massen lästig und unangenehm werdenden Amyl-Alkohols, zweckmässige Abänderung seiner, S. 116 dieses Berichts schon angeführten Werthbestimmung des Opiums angesehen werden kann:

Das Opium wird, wie bei jener, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron aufgeweicht, dann zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch wiederholtes Behandeln mit Benzin vom Narkotin befreit (aus den Auszügen kann dann Narkotin und wieder anwendbares Benzin erhalten werden, wie schon S. 117 angegeben wurde). Der Rückstand wird darauf durch Erhitzen von anhängendem Benzin befreit, in Wasser aufgeweicht, bis zur stark sauren Reaction mit Essigsäure vermischt, an einem warmen Orte damit mehrere Stunden lang maceriren gelassen, nun colirt und ausgepresst. Der Presskuchen wird noch einmal mit Wasser aufgeweicht, colirt, ausgepresst und dieser Auszug dem ersteren zugefügt. Diese vermischten Auszüge werden so weit eingedunstet, dass das Gewicht derselben doppelt so viel beträgt als das angewandte Opium. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss versetzt, lose bedeckt mehrere Tage lang ruhig stehen gelassen, alsdann die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen und am Glase festhaftenden Morphin abgegossen, das Morphin auf ein Filtrum gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet und in einem kalten Gemisch gleicher Theile von destillirtem Essig und Wasser aufgelöst. Die Lösung wird filtrirt, mit Ammoniak wieder ausgefällt, das gefällte Morphin ausgewaschen, getrocknet und in möglichst wenig Amyl-Alkohol aufgelöst, woraus es dann beim Erkalten und ruhigem Stehen grösstentheils in schönen weissen und reinen Krystallen wieder anschiesst. Den davon abgeschiedenen Amyl-Alkohol kann man durch Schütteln mit einer beliebigen Säure von dem darin aufgelöst gebliebenen Morphin befreien, aus der wässrigen Flüssigkeit durch Verdunsten das Morphinsalz der angewandten Säure erhalten, und den Amyl-Alkohol durch Destillation wieder brauchbar machen.

Diese Methode unterscheidet sich also von der von Merck dadurch, dass man zunächst das Narkotin durch Benzin aus dem Opium entfernt und schon deswegen ein narkotinfreies Morphin erhalten muss, und dass man das Morphin zuletzt durch Krystallisiren mit Amyl-Alkohol völlig rein darstellt.

Strychninum. Für die Bereitung des *Strychnins* hat Schachtrupp (Archiv der Pharm. CLXXXI, 35) ein neues Verfahren angegeben, welches einfach, rasch und mit wenig Kosten ausführbar, ein reines Präparat geben und auch für Darstellungen im Kleinen anwendbar seyn soll:

In bekannter Weise (d. h. durch Brühen in heissem Wasser, Zerschneiden und Zerquetschen) zerkleinerte Brechnüsse oder das käufliche Pulver derselben (von dem man sich aber vorher überzeugen muss, dass es nicht verfälscht ist) wird mit Wasser übergossen, verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, aber nicht darüber hinaus, versetzt, und das ganze Gemisch bis zum Sieden

erhitzt, wobei man umrührt und zuweilen prüft, ob die Flüssigkeit noch sauer reagirt, um, wenn dieses nicht der Fall seyn sollte, noch etwas Schwefelsäure hinzuzufügen. Nach 10 Minuten langem Kochen lässt man erkalten, colirt und zieht den Rückstand in gleicher Weise noch 3 Mal aus, die beiden ersten Male mit angesäuertem Wasser und das letzte Mal ohne zugefügte Schwefelsäure. Alle vier Auszüge werden vermischt, sedimentiren gelassen, klar abgegossen und der Rest filtrirt, und die klare gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit so weit verdunstet, dass sie doppelt so viel beträgt, als die angewandten Brechnüsse. Die rückständige Flüssigkeit wird noch warm in ein cylindrisches Gefäss gegossen, mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss vermischt und 5 bis 7 Tage lang ruhig stehen gelassen, worauf man die Basen der Brechnüsse krystallinisch abgesetzt findet. Die darüber stehende und schwer filtrirbare Lauge wird durch einen Heber abfliessen gelassen, der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, abtropfen gelassen, ausgewaschen und getrocknet. Dann bringt man den Niederschlag und das zerschnittene Filtrum in eine Kochflasche, übergiesst sie darin mit Amyl-Alkohol, erhitzt eine Zeitlang im Wasserbade, lässt die entstandene Lösung noch warm abfliessen und durch ein mit Amyl-Alkohol befeuchtetes Filtrum in eine Retorte gehen, und behandelt den Rückstand noch 2 Mal in derselben Weise mit Amyl-Alkohol. Von den 3 in der Retorte angesammelten Auszügen destillirt man $^1/_3$ ihres Volums Amyl-Alkohol ab, und dann ist die rückständige Flüssigkeit eine gesättigte Lösung von Strychnin und Brucin in Amyl-Alkohol. Lässt man sie daher noch heiss in eine Schale fliessen und darin erkalten, so schiessen diese beiden Basen völlig rein und in schönen weissen Krystallen daraus an. Zur Trennung beider Basen soll man das Gemisch derselben vorsichtig (d. h. mit Vermeidung der bekannten Zerstörung des Brucins) in verdünnter Salpetersäure lösen und sie als salpetersaure Salze durch Krystallisiren trennen, wobei das Strychninsalz bekanntlich zuerst anschiesst. Aus den Salzen kann man dann die beiden Basen durch Ammoniakliquor wieder abscheiden und, wenn man will, mit Aethyl- oder Amyl-Alkohol in schönen Krystallen darstellen.

Nach diesem Verfahren hat Schachtrupp aus den Brechnüssen 0,4816 bis 0,57 Procent Strychnin und viel weniger Brucin erhalten, das letztere aber nicht bestimmt. Diese Ausbeute ist übrigens nur etwa halb so gross, wie Dragendorff (Jahresb. f. 1865 S. 39) nach einem ähnlichen Verfahren bekam, bei dem er aber Benzin anstatt Amyl-Alkohol anwandte.

Dieser Bereitungsweise hat Schachtrupp auch eine kurze und mit Bemerkungen begleitete Uebersicht der Methoden von Pelletier & Caventon, Duflos, Robiquet, Henry, Merck und Horsley vorangeschickt, welche nichts Neues darbietet, und die daran geknüpfte Nachweisung des Strychnins bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen überweise ich der Toxicologie.

Bert (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. V, 56) hat gefunden, dass sich das Strychnin mit dem Phenyl-Alkohol (Phenylsäure)

zu einer in Wasser unlöslichen und auf den Organismus unwirksamen Verbindung vereinigen kann, aus welcher aber Aether den Phenyl-Alkohol wieder auszieht, unter Abscheidung des ursprünglichen Strychnins mit allen seinen Eigenschaften. Der Verlust der Wirksamkeit des Strychnins durch den Phenyl-Alkohol beruht also nicht auf einer Zersetzung desselben.

Die Verbindung ist so unlöslich, dass man durch ihre Bildung das Strychnin bei Untersuchungen darauf vielleicht zweckmässig abscheiden kann. Versetzt man z. B. die Lösung von 2 Centigrammen salpetersaurem Strychnin in 100 Grammen Wasser mit einigen Tropfen Phenyl-Alkohol, so erhält man beim Durchschütteln eine emulsionsähnliche Flüssigkeit, welche ganz unwirksam ist. Schüttelt man dieselbe mit Aether aus, so nimmt dieser den Phenyl-Alkohol wieder weg, mit Zurücklassung einer Lösung von salzsaurem Strychnin, die wie vorher giftig wirkt. Filtrirt man aber die emulsionsähnliche Flüssigkeit, so geht eine strychninfreie und daher unwirksame Flüssigkeit durch, während die auf dem Filtrum bleibende Verbindung für sich auch unwirksam ist, aber mit Aether eine Lösung von Phenyl-Alkohol gibt, unter Ausscheidung von unverändertem Strychnin.

Hyoscyaminum. Die Bereitung des *Hyoscyamins* scheint noch immer auf grössere Schwierigkeiten zu stossen, wie die irgend einer anderen Base, indem selbst die zuletzt im vorigen Jahresberichte S. 267 darüber mitgetheilten Bestrebungen von Tilden, Ludwig & Kemper und Kletzinsky noch kein sicheres, einfaches und ergiebiges Verfahren herausgestellt hatten. Um so verdienstlicher tritt daher jeder Beitrag auf, wenn er auch noch nicht allen Anforderungen genügt, wie jetzt wieder ein neuer von Rennard (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 595). Nachdem nämlich Derselbe alle bisher angegebenen Bereitungsweisen historisch vorgeführt und in ihren Leistungen besprochen hat, reiht er daran die Resultate, welche er bei seinen $1^1/_2$ Jahr unter der Leitung von Dragendorff über die Isolirung des Hyoscyamins fortgesetzten Versuchen erzielte.

Gleichwie Tilden bekam auch Rennard nach der von Geiger und Hesse angegebenen Methode eine so geringe Ausbeute an Hyoscyamin, dass sie für die pharmaceutische Praxis keine Anwendung finden kann.

Nach vielseitigen Versuchen erhielt Rennard endlich auf folgendem Wege das beste Resultat:

Man extrahirt die zerquetschten Samen oder das zerkleinerte Kraut 2 Mal nach einander mit schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt die beiden mit einander vermischten und filtrirten Auszüge fast, aber nicht ganz, mit Magnesia usta, setzt ein der Flüssigkeit gleiches Volum Alkohol hinzu, filtrirt und destillirt den Alkohol davon wieder ab. Das nun noch schwach saure rückständige Liquidum wird so oft wiederholt mit Aether geschüttelt und dieser nach seiner Absonderung wieder abgenommen, als er noch etwas auszieht, wobei derselbe nur Spuren von Hyoscyamin aus der Flüs-

sigkeit wegnimmt. Wird dagegen dann die Flüssigkeit mit Ammoniakliquor übersättigt und hierauf mit Aether mehrere Male schüttelnd behandelt, so zieht er das Hyoscyamin aus, und lässt dasselbe beim Verdunsten zurück. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniakliquor, Wiederausziehen durch Schütteln der Flüssigkeit mit Aether und Verdunsten desselben wird es dann weiter gereinigt.

Als Rennard dann versuchte, das Hyoscyamin aus der Flüssigkeit mit Benzin, Amyl-Alkohol und Chloroform (anstatt mit Aether) auszuziehen, bekam er weder mehr noch reineres Hyoscyamin, und bietet daher hier der Aether wegen seiner leichteren Wieder-Absonderung von der Flüssigkeit wichtige Vorzüge dar.

Aber auch auf diesem Wege war die Ausbeute an Hyoscyamin von 12 Pfund Samen oder eben so vielem getrockneten Kraut nur so gering, dass er damit nur die folgenden Reactionen, aber keine zur nöthigen Controle wiederholte Elementar-Analysen vornehmen konnte. (Dragendorff will die Versuche fortsetzen lassen, um die Ursache der so geringen Ausbeute zu erfahren, indem er gewiss richtig vermuthet, dass nicht bloss ungleiche klimatische und terrestrische Einflüsse auf die Pflanze, sondern auch die Dauer der Aufbewahrung des Krauts und der Samen, welche bei Rennard's Versuchen eine Zeitlang zerstossen gelegen hatten, den Gehalt an Hyoscyamin darin verringern könnte. Nach des Ref. Ansicht würde dabei auch die Zeit der Einsammlung dieser Theile, daneben auch die Wurzel und wesentlich auch der Umstand zu berücksichtigen seyn, ob die Pflanzen im natürlichen wilden Boden oder im Culturboden gewachsen sind, wodurch sich wahrscheinlich die Angaben von Donavan (Jahresb. für 1863 S. 25) über die Unwirksamkeit erklären lassen. Denn welchen Einfluss die Verwendung der Vegetabilien in frischem oder getrocknetem Zustande, so wie in verschiedenen Vegetationsperioden auf die Erfolge hat, davon geben Radix Gentianae — Jahresb. für 1862 S. 31 —, Conium maculatum — Jahresb. für 1857 S. 50 und 1864 S. 79 — und Atropa Belladonna — Jahresb. für 1852 S. 45 — etc. wohl zu berücksichtigende Beispiele. Dergleichen Erforschungen sind auch höchst wichtig wegen einer richtigen Einsammlung und Behandlung des Krauts und der Samen von Hyoscyamus niger für andere gewöhnliche Verwendungen).

Das nach dem oben angegebenen neuen und einfachen Verfahren erhaltene Hyoscyamin besass folgende Eigenschaften: Es bildete eine mehr oder weniger gelbgefärbte, amorphe und zähe, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Amyl-Alkohol (aber nicht in Petroleumäther) lösliche und damit nicht krystallisirbare Masse. Nur einmal bemerkte Rennard in der beim Verdunsten der Aetherlösung unter der Luftpumpe sich ausscheidende Masse einige deutliche Krystalle, welche jedoch schon am folgenden Tage wieder verschwunden waren. (Sollte es nicht beim Verdunsten der Lösung in Aether oder Benzin auf Wasser dasselbe binden und als ein Hydrat krystallisiren?) Es reagirt alkalisch,

schmeckt bitter, bewirkt in sehr geringer Menge eine bedeutende Erweiterung der Pupille, welche bis zu 14 Tagen anhalten kann, und ist die dazu angewandte Menge nicht gar zu gering, so stellen sich gleich nach der Application im Auge auch Schlingbeschwerden und in Folge derselben auch Auswurf von Geifer ein. Es löst sich ferner leicht in Säuren auf, und beim Verdunsten hinterlässt die Lösung in Salzsäure kreuzförmig und die in Schwefelsäure büschelförmig gruppirte mikroskopische Krystalle. Gefällt wird das Hyoscyamin aus concentrirter (aber nicht aus einer verdünnten) Lösung durch kaustisches Kali, Ammoniakliquor und kohlensaures Ammoniak. Es wird ferner gefällt durch phosphormolybdänsaures Natron; der Niederschlag ist gelblich weiss und wird durch Erwärmen mit Ammoniakliquor bläulich grün. Kaliumwismuthjodid fällt orangefarbig amorph, Kalium-Quecksilberjodid weiss, und Gerbsäure gelblichweiss. Goldchlorid scheidet ein Gemenge von gelblichen Flocken und einer zähen, bräunlichen, und harzigen Masse ab. Durch Platinchlorid wird das Hyoscyamin aus ziemlich concentrirter Lösung in bräunlichen Flocken gefällt.

Als Rennard bis hierhin seine Versuche vollendet hatte, kam ihm die im vorigen Jahresberichte S. 270 mitgetheilte Arbeit von Kletzinsky zur Kenntnissnahme, welcher das Hyoscyamin in schneeweissen und seideglänzenden Krystallen erhalten zu haben angibt, was ihn veranlasste, nach dessen Vorschrift ein eben so schön beschaffenes Hyoscyamin darzustellen, aber das Resultat war „leider muss ich gestehen, dass es mir nicht gelungen ist, nach derselben mehr als nach meinem Verfahren, oder gar krystallisirtes Hyoscyamin zu erhalten".

Wegen Mangel an Hyoscyamin konnte ferner Rennard die von Kletzinsky hinzugefügte Spaltung desselben in Ammoniak und in Santonin durch Natronlauge keiner experimentellen Nachprüfung unterwerfen, aber er analysirte die beiden verschiedenen Niederschläge durch Goldchlorid, und er fand in dem flockigen 31,2 und in dem zähen und harzigen 32,1 Procent Gold, also in keinem von beiden 34,6 Proc., wie Kletzinsky angibt. Dazu bemerkt Rennard, dass das Doppelsalz von salzsaurem Atropin mit Goldchlorid 31,2 Proc. Gold enthalte (wonach es mithin fast aussieht, wie wenn das Hyoscyamin mit dem Atropin eine gleiche oder sehr nahe kommende Zusammensetzung habe), und in Betreff des genetischen Zusammenhangs, welchen Kletzinsky (Jahresb. für 1866 S. 272) zwischen Hyoscyamin, Atropin und Solanin aufstellte, bemerkt Rennard, dass das Solanin nach Zwenger & Kind nach der Formel $C^{86}H^{140}NO^{32}$ zusammengesetzt sey, aber nicht nach der Formel $C^{42}H^{70}NO^{14}$, wie auch Ref. schon dabei bemerkte.

Zum Schluss bemerkt Rennard noch, dass die von ihm erhaltene Menge von Hyoscyamin in gar keinem Verhältnisse zu den Wirkungen des Krauts, der Samen und des Extracts von der Pflanze stehe, und dass jene geringe Ausbeute auch wohl in einer leichten Zersetzbarkeit des Hyoscyamins durch den Einfluss von Reagentien bei der Darstellung ihren Grund haben könne.

Atropinum sulphuricum. Von *schwefelsaurem Atropin* sind Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 286) zwei Proben zur Untersuchung und Beurtheilung eingesandt worden, welche aus England hergekommen und von einer Firma in Berlin bezogen worden waren, die eine Probe von Oltmanns in Oberndorf, und die andere von Scheel in Demmin. Beide Proben waren unregelmässig mit blauen oder blau violetten Punkten durchsprengt. Die von Hager darüber angestellten Versuche führten zu keiner bestimmten Nachweisung der Ursache der Punkte, aber er glaubt doch, dass sie ein vegetabilisches Gebilde betreffen und wagt nicht darüber zu entscheiden, ob Hübschmann's Atrosin (Jahresb. für 1863 S. 26) dabei vielleicht eine Rolle spiele.

Ironisch aber richtig äussert Hager dazu dass, wenn man abergläubischer Weise das englische schwefelsaure Atropin vorziehe, dasselbe so genommen werden müsse, wie es der Handel biete, also farblos oder violett getigert, während das deutsche, welches in seinem therapeutischen Werth doch gewiss nicht nachstehe, nach den Pharmacopoeen nur farblos und nicht getigert seyn dürfe.

Chininum. Die Prüfung des *Chinins* auf Salicin durch Schwefelsäurehydrat (Jahresb. für 1845 S. 157 und für 1854 S. 143) findet Parrot (Zeitschr. für analyt. Chem. V, 287) aus dem Grunde illusorisch, weil die intensiv rothe Färbung, welche Salicin mit der Schwefelsäure hervorbringt, auch von Saligenin und Saliretin (Jahresb. für 1846 S. 116) durch dieselbe hervorgerufen werde. Auf den ersten Blick könnte solches ganz gleichgültig erscheinen, zumal wohl Niemand das Salicin erst in jene Derivate verwandeln würde, wenn er damit das Chinin verfälschen wollte, aber man will doch gerne wissen, was da roth reagirt, zumal auch Veratrin (Jahresb. für 1856 S. 133) und Narkotin (Jahresb. für 1864 S. 173) mit der Schwefelsäure eine ähnliche und daher leicht täuschende Färbung bewirken.

Nach Parrot zeigt sich die rothe Färbung beim Auflösen des Chinins mit concentrirter Schwefelsäure noch ganz deutlich, wenn der Gehalt an Salicin mindestens 3 Procent beträgt, und Acar (Jahresb. für 1854 S. 143) wollte sie noch bemerkt haben, wenn der Gehalt nur $^1/_{1000}$ ausmache. Handelt es sich aber dann um eine sichere Nachweisung, dass sie wirklich von Salicin herrührt, so empfiehlt Parrot, gleichwie schon Bourlier (Jahresb. f. 1861 S. 158), das Salicin zu verwandeln, aber nicht bloss, wie dieser, bis zum Saliretin, sondern bis zur salicyligen Säure, welche bekanntlich (Jahresb. für 1854 S. 105) mit völlig neutralem Eisenchlorid eine fast unbegrenzte violette Färbung hervorbringt, so dass man dadurch noch $^1/_2$ Procent Salicin im Chinin nachzuweisen im Stande ist, wenn man wenigstens $^1/_2$ bis 1 Gramm von dem letzteren dabei anwendet.

Dazu bereitet man eine klare und völlig gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und eine verdünnte Schwefelsäure aus 1 Volum $\dot{H}\dddot{S}$ und 4 Volumen Wasser.

Man bringt dann 1/4 oder 1 Gramm Chinin in eine kleine geeignete Destillirgeräthschaft, setzt ein wenig Wasser zu, darauf 2 Cub. Centim. der verdünnten Schwefelsäure und 4 Cub. Centim. von der Lösung des chromsauren Kali's, und beginnt die Destillation des Gemisches, indem man die übergehende Flüssigkeit in ein abgekühltes Kölbchen mit wenig Wasser führt. In wenigen Minuten ist, wenn Salicin überhaupt vorhanden war, dem Wasser so viel salicylige Säure zugeführt, dass es mit 1 Tropfen der Lösung von neutralem Eisenchlorid eine mehr oder weniger violette Färbung hervorbringt. Die Destillation muss vorsichtig geleitet werden, damit keine Schwefelsäure mit übergerissen wird, welche die violette Färbung sonst verhindern würde.

Parrot redet in seinem Aufsatz nur von „Chinin", aber wahrscheinlich hat er damit das gewöhnliche

Chininum sulphuricum verstanden, und wäre dies auch nicht der Fall, so würde sich dasselbe gleichwie noch andere Chininsalze in gleicher Art prüfen lassen.

Chininum valerianicum. Nachdem Landerer (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1867 S. 105) die Beobachtung gemacht hatte, dass die Krystalle von *valeriansaurem Chinin* beim Zerreiben im Dunklen so ausgezeichnet phosphoresciren, dass eine Schrift dadurch lesbar erleuchtet werden kann, und er nachher in einer Apotheke dieses Salz antraf, welches wohl nach Valeriana roch, aber jenes Phosphoresciren nicht besass, kam er auf die Vermuthung, dass dieses letztere Salz mit Essigsäure und etwas Valerianaöl oder mit einer aus Amyl-Alkohol durch Chromsäure etc. dargestellten Valeriansäure bereitet worden seyn könne. Statt nun mit diesem valeriansauren Chinin weitere genauere Prüfungen anzustellen, setzte er es bloss dem Einfluss von Schwefelsäure-Dämpfen aus, und da er dann den Geruch nach Essigsäure bemerkte, so folgert er daraus offenbar unklar und unerwiesen: „dem zu Folge dürfte das Phosphoresciren ein Mittel an die Hand geben, das echte valeriansaure Chinin von einem anderen, mittelst Valeriansäure artificialiter factum zu unterscheiden."

Caffeinum. Die Bereitung des *Caffeins* aus Thee geschieht nach Grosschopff (Archiv der Pharm. CLXXVIII, 206) im Kleinen wie im Grossen am zweckmässigsten und vortheilhaftesten in folgender Art:

Man wählt den immer caffeinreicheren schwarzen Thee (Jahresb. für 1863 S. 51) und kocht denselben zweimal nach einander mit einer angemessenen Menge von Wasser gehörig aus, indem man jedesmal nach dem Ablaufen des Auszugs den Rückstand auspresst. Man kann den Thee dann noch einmal ausziehen und den Auszug zum Auskocken einer neuen Portion Thee verwenden. Operirt man im Grossen, wie Grosschopff z. B. mit 100 Pfund Thee, so geschieht das Extrahiren in einem Fass mit heissen hineinströmenden Wasserdämpfen, und dann werden die beiden Auszüge vermischt, bis zu 70 Pfund verdunstet, darauf mit 5 Pfund Blei-

glätte, welche mit Wasser zu einem feinen Schlamm angerieben worden ist, versetzt, unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen, die klar sedimentirte Flüssigkeit abgezogen, der abgesetzte Schlamm mit Theeauszug verdünnt, wieder absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgezogen, der ersteren zugefügt und damit zur Syrupconsistenz verdunstet. Zu diesem Liquidum von 100 Pfund Thee setzt man nun eine unfiltrirte Lösung von 8 Pfund guter roher Pottasche, rührt gut durch und lässt erkalten. Man hat dann eine breiförmige Masse; diese wird mit 80 Pfund 90procentigem Alkohol anhaltend und kräftig durchgeschüttelt, klären gelassen, die klare Flüssigkeit abgezogen, der Absatz noch einmal so mit 40 Pfund Alkohol behandelt und von beiden klaren Flüssigkeiten der Alkohol abdestillirt. Der dabei bleibende Rückstand wird mit 10 bis 15 Pfund siedendem Wasser zur Lösung gebracht und diese zum Krystallisiren ruhig gestellt. Nach 12 Stunden ist dann die Lösung, wenn man nicht zu viel Wasser angewandt hatte, zu einem Krystallbrei erstarrt, von dem man die braune Lauge auf einem feinen Tuche ablaufen lässt, in welchem man die Krystallmasse dann noch gut ausdrückt. Das so erhaltene Caffein ist noch gelb gefärbt und wird durch mehrere Umkrystallisirungen ziemlich weiss erhalten, aber für die vollständige Reinigung sucht man erst noch das Caffein aus allen bis dahin erhaltenen Mutterlaugen auf die Weise dazu zu gewinnen, dass man sie vermischt zur Syrupconsistenz verdunstet, und den Rückstand 2 Mal nach einander durch kräftiges Schütteln mit Benzin auszieht. Das dann wieder abgesonderte Benzin hat sich dabei nicht gefärbt und es enthält nun das in den Mutterlaugen gebliebene Caffein aufgelöst. Der zweite Auszug kann auch für eine neue Operation zu gleichem Zweck angewandt werden, sonst giesst man ihn zum ersten, und destillirt in einer Blase das Benzin auf die Weise davon ab, dass man heisse Wasserdämpfe in den Auszug strömen lässt, bis aus dem Kühlrohr kein Benzin bemerkbar mehr hervorkommt. Das dabei zurückbleibende Caffein wird mit der ersten grösseren Menge vereinigt, unter Zusatz von etwas guter Knochenkohle und Erhitzen bis zum Sieden in Wasser gelöst, der noch heissen Lösung so viel frisch gefälltes, gut ausgewaschenes und gallertförmiges Thonerdehydrat unter starkem Durchrühren zugesetzt, bis sich das Ungelöste in der Ruhe rasch von der Flüssigkeit trennt und zu Boden setzt. Nun wird noch heiss filtrirt, im Grossen durch einen leinenen Spitzbeutel, der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen und zum Krystallisiren ruhig gestellt. Das dabei anschiessende Caffein wird abtropfen gelassen und mit heissem Wasser noch einmal umkrystallisirt, worauf es dann schneeweiss auftritt. Beide Mutterlaugen werden vereinigt, in gleicher Art mit Kohle und Thonerdehydrat behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge von dieser zweiten Krystallisation verwerthet man bei einer neuen Darstellung.

Das gallertartige Thonerdehydrat lässt dabei mehrere Zwecke leicht erreichen: zunächst wirkt es entfärbend, dann schliesst es

die Kohlenstäubchen so ein, dass sie nicht mit durchs Filter geben, und endlich bewirkt es eine so rasche Filtration, dass die Lauge durchgeht, ohne Caffein abzusetzen.

Will man bei dem Umkrystallisiren das Caffein in möglichst dicken und zusammenhängenden Krusten erhalten, welche nach dem Trocknen leicht, locker und glänzend sind, so muss man es auf flachen Schalen in dem Verhältniss wie 1 zu 32 Theilen Wasser heiss auflösen und dann krystallisiren lassen. Nach dem Erkalten kann man nun die Lauge aus der geneigt gehaltenen Schale rein abfliessen lassen und das Caffein in der erwähnten Gestalt darin zurückbehalten.

Nach dem Ausbreiten ist das Caffein dann in einer Temperatur von $+25°$ schon innerhalb 12 Stunden völlig trocken. Lässt man es in dieser oder einer höheren Temperatur länger liegen, so wird es matt, verwittert und unansehnlich.

Auf diese Weise bekam Grosschopff aus dem Thee je nach der Sorte desselben 0,5 bis 2 Procent reines Caffein mit gleicher Sicherheit und gleich günstigen Erfolgen, ob er 1 oder 1000 Pfund Thee bearbeitete.

Wie sich das *Caffein* $= C^{16}H^{20}N^{4}O^{4}$ durch Kochen mit Barytwasser unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in Kohlensäure und in

Caffeidin $= C^{14}H^{24}N^{4}O^{2}$ umsetzt, und wie dabei immer ein Theil des Caffeidins weiter mit Entwickelung von Ammoniak $= NH^{3}$ und von Methylamin $= C^{2}H^{10}N$ verwandelt werden sollte, habe ich im Jahresberichte 1862 nach Strecker mitgetheilt. Unaufgeklärt blieb dabei offenbar, was ausser dem Ammoniak und Methylamin sonst noch daraus hervorgebracht wird, weil sich diese beiden Producte nicht einfach aus dem Caffeidin ableiten lassen, und hat nun Schulzen (Zeitschrift für Chem. X, 614) diesen Gegenstand weiter verfolgt und aufzuklären gesucht. Dabei hat er zunächst Strecker's Angaben richtig befunden, dass bei der Behandlung mit Barytwasser eine weitergehende Verwandlung des zuerst entstehenden Caffeidins nicht ganz vermieden werden kann, dass aber dieses der Fall ist, wenn man das Caffein mit einem Ueberschuss einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol 5 bis 6 Stunden lang kocht. Alsdann hat die Umsetzung mit Wasser ganz einfach nach

$$\left.\frac{C^{16}H^{20}N^{4}O^{4}}{2\dot{H}}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2\ddot{C} \\ C^{14}H^{24}N^{4}O^{2} \end{array}\right.$$

zu Kohlensäure und zu Caffeidin stattgefunden, wie sie schon Strecker vorstellen zu müssen glaubte. Wird nun die erkaltete Flüssigkeit mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol vorsichtig versetzt, um gerade alles Kali auszuscheiden, das schwefelsaure Kali abfiltrirt, das Filtrat durch Verdunsten von Alkohol befreit, hierauf genau mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und verdunstet, so schiesst daraus schwefelsaures Caffeidin an, was man durch Umkrystallisiren mit heissem verdünnten Alkohol in grossen und farblosen Prismen erhalten kann.

Darauf verfolgte Schulzen die Reaction zwischen Caffein und Barytwasser in der Art, dass er das erstere mit einem Ueberschuss von concentrirtem Barytwasser in einem Apperate mit aufsteigendem Kühler (damit das verdunstende Wasser immer wieder zurückfliessen konnte) 36 Stunden oder so lange kochte, bis aus dem Kühler weder Ammoniak noch Methylamin mehr hervorkamen, um so das Caffeidin ganz verwandelt und das noch fragliche Product davon in grösserer Menge zu bekommen. Das aus dem Kühler hervorkommende Gas war anfangs nur Methylamin, darauf ein Gemisch davon und von Ammoniak, und zuletzt nur reines Ammoniak, während sich in der rückständigen Flüssigkeit reichlich kohlensaurer Baryt ausschied.

Wurde hierauf die Flüssigkeit von dem kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und nach dem Abfiltriren verdunstet, so liess es einen dicken Syrup zurück, woraus absoluter Alkohol ein weisses körniges Pulver abschied, welches sich in siedendem Wasser auflöste und daraus in schönen weissen glänzenden Prismen anschoss, die sich bei der Prüfung als ameisensaure Baryterde herausstellten, woraus folgt, dass Ameisensäure ausser dem Ammoniak und Methylamin ein drittes Verwandlungsproduct von Caffeidin ist. Ein viertes Product enthielt darauf die Alkoholflüssigkeit, woraus sich der ameisensaure Baryt abgeschieden hatte. Dieselbe gab beim Verdunsten wieder ein syrupartiges Liquidum, was zuletzt zu einem Brei von Krystallen erstarrte, von denen mit kaltem absoluten Alkohol die Mutterlauge ohne erheblichen Verlust abgespült werden konnte. Wurden dieselben dann in siedendem Alkohol gelöst, so schossen sie daraus beim Erkalten in grossen, farblosen, in der Luft zerfliessenden und neutral reagirenden Krystallen an, die sich bei einer Analyse nach der Formel $C^6H^{14}NO^4$ zusammengesetzt herausstellten. Bei der Verwandlung des Caffeins durch das Barytwasser entstehen also nach

$$\left.\frac{C^{16}H^{20}N^4O^4}{2HO}\right\} = \left\{\frac{\begin{matrix}2\ddot{C}\\ C^{14}H^{24}N^4O^2\end{matrix}}{9HO}\right\} = \left\{\begin{matrix}2\ddot{C}\\ 1C^2H^2O^3\\ 1NH^3\\ 2C^2H^{10}N\\ 1C^6H^{14}NO^4\end{matrix}\right.$$

zuerst unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser nur Kohlensäure und Caffeidin, und darauf aus dem letzteren mit 9 Atomen Wasser wiederum 2 Atome Kohlensäure, 1 Atom Ameisensäure, 1 Atom Ammoniak, 2 Atome Methylamin und 1 Atom eines neuen Körpers, der die Zusammensetzung von Strecker's

Alanin $= C^6H^{14}NO^4$ besitzt (Jahresb. für 1850 S. 102), welcher aber von diesem eine isomerische Modification zu seyn scheint, und nach Schulzen zur Fleischmilchsäure (Jahresb. für 1848 S. 126) in einem ähnlichen Verhältnisse stehen dürfte, wie Strecker's Alanin zur gewöhnlichen Milchsäure.

Das *salzsaure* Salz von diesem Alanin $= C^6H^{14}NO^4 + HCl$ krystallisirte in langen farblosen Nadeln, die sich leicht in Wasser

lösten, sauer reagirten, und weder mit Platinchlorid noch mit Goldchlorid ein Doppelsalz bildeten.

Das *schwefelsaure* Salz von diesem Alanin $= C^6H^{14}NO^4 + \dot{H}\ddot{S}$ krystallisirte in luftbeständigen Rhomboedern und war in Alkohol fast unlöslich.

Mit salpetriger Säure verwandelt sich dieses neue Alanin in eine Nitroverbindung, die eine Säure ist, welche mit Kalkerde ein in langen und dicken Nadeln krystallisirendes Salz bildet.

Aus dem Caffein hat Schulzen ferner noch 1) durch Behandeln mit Brom ein

Monobrom-Caffein $= C^{16}H^{18}BrN^4O^4$ und durch Behandeln mit Salpetersäure ein

Nitro-Caffein $= C^{16}H^{18}, NO^4, N^4O^4$ dargestellt, welches letztere also anders zusammengesetzt ist, wie Rochleder's Nitrothein (Jahresb. für 1850 S. 106).

Ein *Caffeinsuperjodid* und ein *Aethyl-Caffeinsuperjodid* sind schon S. 278 und 279 nach Tilden aufgeführt worden.

Berberinum. Für die Bereitung des *Berberins* aus dem sogenannten Columboholz, dem Stamm von

Pereiria medica s. Coscinium fenestratum, hat Stenhouse (Journ. of the Chem. Soc. V, 187) eine neue und wie es scheint zweckmässigere Methode angegeben, wie die von Perrins (Jahresb. für 1852 S. 58).

Man erhitzt eine Lösung von 1 Theil Bleizucker in 3 Theilen Wasser mit 1 Theil geschlämmter Bleiglätte, bis man einen dicken Brei hat, verdünnt diesen mit 100 Theilen Wasser, kocht dann damit 20 Theile fein zerstampftes Columboholz, filtrirt nach einer 3-stündigen Digestion, und zieht den Rückstand noch 2 Mal nach einander mit 100 Theilen Wasser aus, um diese beiden schwächeren Auszüge bei der Behandlung neuer Quantitäten von Columboholz als Wasser in Anwendung zu bringen, während man den ersten starken Auszug mit etwas Bleiglätte versetzt und verdunstet, bis beim Erkalten daraus Berberin in dunkelbraunen Büscheln von Nadeln anschiesst. Man lässt die Mutterlauge davon abtropfen und versetzt sie bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure, worauf bei einem 24stündigen ruhigen Stehen das darin noch vorhandene Berberin sich als salpetersaures Salz daraus abscheidet, weil dieses in einer Flüssigkeit mit freier Salpetersäure nur wenig löslich ist. Um aus diesem Salz das Berberin abzuscheiden, wendet man, da es durch Ammoniak, Kali und Natron leicht in eine dunkelbraune Substanz verwandelt wird, am besten Kalkhydrat an. Das dann daraus abgeschiedene Berberin wird nun zur Reinigung in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Bleizucker versetzt, bis keine Fällung dadurch mehr erfolgt, noch heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei das Berberin sehr reichlich in gelben Nadeln daraus anschiesst, und um nun einen Gehalt an Blei daraus zu entfernen, löst man es wieder in heissem Wasser, fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und lässt erkalten, wobei es in schönen glän-

zenden gelben Nadeln auskrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung muss es darauf noch einige Male mit siedendem Wasser umkrystallisirt werden (auf ähnliche Weise dürfte sich auch wohl das zuerst in dunkelbraunen Büscheln von Nadeln ausgeschiedene Berberin rein erhalten lassen). Von dem Berberin bemerkt Stenhouse im Uebrigen noch, dass es in Benzin und Schwefelkohlenstoff auflöslich sey, und dass es in dem Holz mit einer organischen Säure zu einem schwerlöslichen Salz verbunden vorzukommen scheine, weil man daraus bei einer Abkochung mit Wasser nur sehr wenig davon erhalte, während er nach seiner neuen Methode 1½ bis 3½ Procent Berberin daraus bekommen habe, und soll dieselbe auch zur Darstellung von

Caffeinum aus Thee sehr vortheilhaft angewandt werden können. Die Methode ist auch sehr ähnlich der, welche weiter unten zur Bereitung von „Digitalin" nach Lefort vorkommen wird.

3. Glucoside oder Glycoside.

Ueber die so genannten eigenthümlichen Körper von complexer Natur habe ich in den Jahresberichten 1861 S. 161 und 1862 S. 168 allgemeine und mit Beispielen erörterte Begriffe gegeben. Nach den neueren, in den bisherigen Jahresberichten und namentlich auch in diesem Berichte mitgetheilten Erfahrungen bei mehreren dahin gehörigen, aber nicht immer sich völlig analog verhaltenden Stoffen (besonders Gerbsäuren) hat Hlasiwetz (Annal. der Chem. und Pharm. CXLIII, 290) dieselben zu Gruppen geordnet, welche ihren ungleichen Producten entsprechen. Dem zufolge unterscheidet er:

1. *Wahre Glucoside*, wenn sie bei der Spaltung wahre Glucose (Traubenzucker) liefern und die Spaltung sowohl durch verdünnte Mineralsäuren als auch durch Fermente erfolgt. Die dahin gehörigen Substanzen unterscheiden sich dann nur noch durch ein ungleiches Atomverhältniss, in welchem die Glucose und der davon abgespaltene neue Körper dabei auftreten, nämlich

a. Beide Producte werden zu gleichen Atomen erhalten, wozu *Arbutin*, *Helicin*, *Salicin* und *Ruberythrin* gehören.

b. Es werden gegen 1 Atom des neuen Körpers mehrere Atome Glucose erhalten, wohin *Daphnin*, *Aesculin*, *Helleborin*, *Jalapin*, *Scammonin*, *Convolvulin* und *Turpethin* gehören (Digitalin?).

c. Es werden umgekehrt gegen 1 Atom Glucose mehrere Atome des neuen Körpers erhalten, wohin *Populin*, *Benzohelicin* und wahrscheinlich auch *Gratiolin*, *Bryonin* und *Ononin* zu zählen sind.

2. *Phloroglucide*, wenn sie (anstatt der Glucose) Phloroglucin liefern und die Spaltung sowohl durch concentrirte Mineralsäuren als auch durch kaustische Alkalien geschieht, und dahin sind *Phloretin*, *Quercetin*, *Maclurin*, *Luteolin*, *Catechin* und *Filixsäure* zu rechnen.

3. *Phloroglucoside*, wenn sie bei der Spaltung ausser dem neuen Körper sowohl Glucose als auch Phloroglucin liefern; die

Glucose ist dann durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar und das darauf noch übrige Phloroglucid durch Alkalien spaltbar. Dazu gehören *Phloridzin*, *Quercitrin*, *Robinin* und *Rutin*.

4. *Gummide*, wenn sie Glucose als Umwandlungsproduct liefern, wozu Hlasiwetz die Eichengerbsäure (S. 19 dieses Berichts) und Carminsäure (S. 177 dieses Berichts) rechnet, aber fraglich stellt.

5. *Mannide*, wenn sie neben dem neuen Körper Mannitan (Jahresb. für 1859 S. 39) liefern, wozu *Chinovin* und wahrscheinlich auch *Caffeegerbsäure* (S. 60) gehören.

6. *Stickstoffhaltige Glucoside*, als *Amygdalin*, *Solanin*, *Indican* und *Chitin*.

Die verschiedenen *Gerbsäuren* glaubt Hlasiwetz nicht zu den wahren Glucosiden rechnen zu dürfen, worüber S. 19 dieses Berichts eine kurze Erörterung schon vorgelegt worden ist.

Digitalinum. Die aus den in den Jahresberichten 1846 S. 39 nach Kosmann, für 1850 S. 22 nach Walz und für 1864 S. 195 nach Lefort mitgetheilten Angaben sich wohl kundgebende, aber durch dieselben noch keineswegs klar demonstrirte Existenz von 2 eigenthümlichen neutralen Stoffen in der Digitalis purpurea scheint durch neue Forschungen von Nativelle (Monit. scientif. 1867 und N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 161) eine, wenn auch noch lange nicht genügende, so doch viel deutlichere Bestätigung erhalten zu haben, indem derselbe aus den Digitalisblättern 2 verschiedene Bitterstoffe anscheinend rein darstellen lehrt, die er *Digitalein* und *Digitalin* nennt, deren Beschreibung und chemischen Verhältnisse er dann aber bis jetzt noch so knapp abgefertigt hat, dass man darüber ausser der sehr ausführlichen und völlig genügenden Abscheidungsweise aus den Digitalisblättern kaum etwas Anderes erfährt, als Einiges von der äusseren Form, von dem Geschmack und von der Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Beide sind in Alkohol löslich und schmecken sehr bitter.

Das *Digitalin* ist in Wasser, wie es scheint, wenig löslich und mit Alkohol regelmässig zu kleinen, strahlenförmigen, aus weissen kurzen Nadeln bestehenden Gruppen krystallisirbar.

Das *Digitalein* ist dagegen nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und weder damit noch mit Alkohol krystallisirbar. Dieses Digitalein betrifft nach Nativelle im Wesentlichen das

Digitalinum officinale der Fabriken und Apotheken, wie es bisher nach den ursprünglichen Vorschriften von Homolle, Henry und Morin (Jahresb. für 1845 S. 35–39, sowie mit angeblichen Verbesserungen von Anderen dargestellt und medicinisch angewandt worden ist, und wie es, danach erhalten, mit veränderlichen Mengen von Extractivstoffen, Gerbsäure und, wie es scheint, auch von Nativelle's Digitalin theils verunreinigt und theils verbunden und eben dadurch bekanntlich in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Dieses Präparat würden wir daher folgerichtig von nun an

Digitaleinum impurum officinale nennen müssen, aber zweckmässiger dürfte es doch jedenfalls seyn, wenn man es von nun an

nach Nativelle's Vorschrift rein dargestellt verlangen und, zur Vermeidung von Missverständnissen, wie bisher *Digitalinum purum* und dagegen Nativelle's Digitalin nun *Digitalein* nennen wollte. Sehr zu wünschen wäre es gewesen, wenn Nativelle diese Benennungsweise gleich selbst eingeführt hätte. Im Folgenden glaube ich aber doch noch Nativelle's Namen beibehalten zu müssen.

Dass das krystallisirbare Digitalin sich bis jetzt der klaren Nachweisung entziehen konnte, hat nach Nativelle seinen Grund darin, dass es bei der bisher üblichen Behandlungsweise der Digitalisblätter nur einem kleinen Theil nach mit ausgezogen wurde, grösstentheils aber darin stecken blieb.

Die Bearbeitung der Digitalisblätter nach Nativelle ist nun so beschaffen, dass man daraus beide Bitterstoffe neben und hinter einander bekommt, und zwar das Digitalein so zweckmässig und vortheilhaft, wie vielleicht nach keiner der bis jetzt angegebenen Methoden. Nativelle's Bearbeitungsweise ist nun folgende:

Man löst z. B. 25 Grammen Bleizucker in 100 Grammen Wasser auf, schüttet 100 Grammen gröbliches Pulver von guten Digitalisblättern wild gewachsener Pflanzen hinein, lässt nach gehöriger Durchmischung 12 Stunden lang maceriren, bringt die Masse nun in einen Deplacirungscylinder, lässt den darin entstandenen Auszug abtropfen, stampft den Rückstand im Cylinder fest zusammen und lässt darauf noch so viel Wasser fractionsweise durchgehen, dass der gesammte Auszug dadurch auf 500 Grammen gebracht wird. In der durchgegangenen Flüssigkeit ist nun das Digitalein und ein kleiner Theil des Digitalins, in dem extrahirten Rückstande dagegen hauptsächlich das Digitalin enthalten, und werde ich im Folgenden für die weitere Bearbeitung die erstere *Deplacirungs-Auszug* und den letzteren *Deplacirungs-Rückstand* nennen.

1. Der *Deplacirungs-Auszug* wird zur Ausfällung des aufgelösten Bleis mit der Lösung von 6 Grammen phosphorsaurem Natron in der möglich kleinsten Menge von Wasser vermischt, filtrirt und mit der Lösung von 12 Grammen Gerbsäure in 36 Grammen Wasser vermischt, wodurch ein reichlicher käsiger Niederschlag entsteht, den man sich bis zum folgenden Tage ruhig absetzen lässt, worauf er ziemlich fest auf dem Boden und auf den Seitenwänden des Gefässes anhaftet. Nun giesst man die darüber geklärte Flüssigkeit völlig ab, taucht das Gefäss in heisses Wasser, bis sich der Niederschlag zu einer schmierigen und anklebenden Masse zusammengezogen und noch viele Mutterlauge aus sich abgesondert hat, lässt diese Mutterlauge abfliessen und wäscht die klebende Masse unter Kneten 2 bis 3 Mal mit etwas heissem Wasser gut aus. Die Masse klebt dann nicht mehr an den Fingern und lässt sich, ähnlich wie das noch nicht inspissirte Jalapenharz, zu glänzenden und broncirt aussehenden Streifen ausziehen. Die angewandten 100 Grammen trockner Digitalisblätter liefern von dieser Masse, welche nun fast reines gerbsaures Digitalein mit etwas gerbsaurem Digitalin ist, etwa 15 Grammen. Dann verei-

nigt man diese Masse in einem Mörser völlig gleichförmig mit ihrer gleichen Gewichtsmenge von reinem und höchst fein präparirtem rothen Quecksilberoxyd, knetet die erhaltene pulverförmige Mischung mit 6 Grammen Wasser zu einem gleichförmigen steifen Teig zusammen und lässt diesen unter einer Glasglocke 48 Stunden lang liegen, während man von Zeit zu Zeit die an der Oberfläche desselben zu trocknen anfangenden Partieen in die Gesammtmasse einarbeitet, weil in den trocknen Portionen die Bildung von gerbsaurem Quecksilberoxyd und Ausscheidung des Digitaleins und Digitalins sonst nicht vollständig geschehen würde. Bei dieser Verwandlung, welche nach der Vermischung zwar sogleich beginnt, aber dann nur so langsam fortschreitet, dass sie erst nach dem 48stündigen Stehen als vollendet angesehen werden kann, wird die anfänglich gelbe und körnige Mischung allmälig dunkelgrün und gleichförmig salbenartig. Dann wird sie zum Austrocknen in einem Mörser aus einander gerieben und stehen gelassen, dabei trocken werdende kleinere Partieen aber immer wieder in den noch weichen Theil eingerieben, bis man am Ende ein hartes feinkörniges Pulver erzielt hat. Dieses Pulver bringt man in einen geeigneten Verdrängungs-Apparat und lässt kalten 93volumprocentigen Alkohol deplacirend dadurch gehen, bis derselbe beim Durchgehen nicht allein völlig ungefärbt, sondern auch geschmacklos bleibt, während die ersten durchgehenden Portionen wohl kaum gefärbt sind, aber höchst bitter schmecken. Der so mit kaltem Alkohol erschöpfte Rückstand enthält aber noch viel Digitalein, welches auf die gleich nachher anzuführende Weise daraus erhalten werden kann, und daher theilt sich nun die weitere Bearbeitung in die Behandlung a) des *Auszugs* und b) des *Rückstandes* davon:

a) Der *Auszug* wird in einer mit Papier überdeckten Schale von Glas oder Porcellan an einem kühlen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen. In dem Maasse, wie dann der Alkohol davon wegdunstet, sieht man unmittelbar unter der Oberfläche der Flüssigkeit ringsum in der Schale und nachher auch auf dem Boden derselben zahlreiche kleine weisse, nadelförmige und strahlenförmig sich vereinigende Krystalle entstehen. Diese Krystalle sind das *Digitalin* von Nativelle. Ist dann der Alkohol völlig abgedunstet und die die Krystalle umgebende Flüssigkeit syrupförmig geworden, so verdünnt man dieselbe mit 10 Grammen Wasser, lässt absetzen und filtrirt. Das auf dem Filtrum bleibende Digitalin wird mit Wasser gewaschen und entweder allein oder practischer zugleich mit dem Digitalin, welches man, wie nachher unter 2 folgt, aus dem Deplacirungs-Rückstand erhält, in der Art weiter gereinigt, wie bei dessen Behandlung angegeben werden wird. — Die von diesem Digitalin abfiltrirte klare und kaum merklich gefärbte Flüssigkeit lässt darauf, wenn man sie in einem flachen Gefässe freiwillig verdunsten lässt, das *reine Digitalein* in Gestalt von leichten, durchsichtigen und nur schwach bernsteingelben Lamellen zurück, welche zerrieben ein weisses, luftbeständiges, scharf und bitter schmeckendes und, wie schon angeführt, nach allen

Verhältnissen in Wasser lösliches Pulver geben. Eine weitere Portion von diesem Digitalein wird dann noch aus

b. dem *Rückstande* von dem unter a angeführten Auszuge auf die Weise erhalten, dass man das denselben enthaltende cylindrische Verdrängungsgefäss mit siedendem Wasser umgibt, dadurch heiss macht und erhält. (Man sieht leicht ein, wie dazu der Verdrängungscylinder in einem weiteren und unten eng ausgehenden Cylinder so eingesenkt werden muss, dass das untere dünne Abflussende des ersteren durch das engere Ende des letzteren hindurchragt, und dass man es darin mit einem durchbohrten Stöpsel von Kork oder Caoutchouc wasserdicht einsteckt.) Ist dann der Verdrängungscylinder mit seinem Inhalt gehörig erhitzt worden, so giesst man siedenden Alkohol hinein, verschliesst das obere Ende desselben, lässt nach einiger Zeit durch Lüften des Stöpsels den entstandenen Auszug unten abfliessen, und wiederholt dieselbe Extraction mit neuem siedenden Alkohol bis zur völligen Erschöpfung. Wird der so mit siedendem Alkohol erhaltene Auszug in gleicher Art wie der in a mit kaltem Alkohol hergestellte behandelt, so erhält man den Rest von Digitalein aus den Blättern oder die Portion, welche kalter Alkohol nicht auszuziehen vermochte. Dabei und in einigen Bemerkungen dazu tritt etwas Unklares auf: Nativelle sagt nämlich nicht, ob bei dem Verdunsten zuerst auch noch etwas krystallisirtes Digitalin abgesetzt werde, was doch wohl noch möglich seyn könnte; er sagt ferner, dass der mit heissem Alkohol erzielte Auszug klar, scharf und bitter schmeckend und farbloser sey als der mit kalten Alkohol bereitete, was alles wohl seine Richtigkeit haben kann, aber dann würde man daraus das Digitalein auch gleich farbloser bekommen müssen, während dem widersprechend gesagt wird, dass man diese zweite Portion Digitalein, wenn man sie eben so farblos, wie die in a, erhalten wolle, noch einmal als syrupdicke Lösung mit $1/2$ Gramm Quecksilberoxyd vereinigen, damit maceriren lassen, dann mit 2 Grammen gröblich zerkleinerter reiner Pflanzenkohle vermischen, das Gemisch austrocknen, pulvern, in einem Verdrängungscylinder mit Alkohol extrahiren und sie durch Verdunsten des Alkohols wieder herstellen müsse.

2. Der *Deplacirungs-Rückstand* von den Digitalisblättern enthält, wie schon oben angeführt, den grösseren Theil des Digitalins, welcher durch das Bleizucker-haltige Wasser nicht mit ausgezogen worden war, weil er darin mit einem gelben aromatischen Harze zu einer sehr festen und unlöslichen Verbindung vereinigt vorkommt. Er wird getrocknet, worauf er etwa 85 Grammen beträgt, mit seiner gleichen Gewichtsmenge 50volumprocentigen Alkohol vermischt, damit verschlossen 2 Stunden lang maceriren gelassen, in einen Deplacirungscylinder gebracht, darin festgedrückt und mit 50volumprocentigem Alkohol deplacirend behandelt, bis der abgelaufene Auszug 300 Grammen beträgt. Dabei bleibt das Chlorophyll im Rückstande, während der durchgegangene Auszug durch das erwähnte Harz dunkelgelb ist. Man fügt nun eine Lösung von

4 Grammen Bleizucker in Wasser hinzu, wodurch sich das Harz grossentheils mit Bleioxyd vereinigt niederschlägt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat (welches hier als farblos, aber gleich darauf wohl richtiger als citronengelb bezeichnet wird) mit der Lösung von 5 Grammen phosphorsaurem Natron versetzt, das dadurch abgeschiedene phosphorsaure Bleioxyd abfiltrirt und das neue citronengelbe Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich daraus in dem Maasse, wie der Alkohol wegdunstet, eine Verbindung des krystallisirbaren Digitalins mit dem gelben harzigen Körper in Gestalt einer weichen, klebenden, gelblichen und sehr bitter schmeckenden Masse abscheidet. Wenn sich dann nichts mehr davon abscheidet, so vereinigt man diese Ausscheidung und zugleich die kaum noch bitter schmeckende Mutterlauge mit der Lösung von 1,25 Grammen Gerbsäure in Wasser möglichst gleichförmig, lässt bis zum folgenden Tage absetzen, giesst die über dem Niederschlage geklärte Flüssigkeit ab, erwärmt das Gefäss über heissen Wasserdämpfen, bis der Niederschlag (gerbsaures Digitalin) zusammengeflossen ist, wäscht ihn dann 3 Mal mit heissem Wasser aus und trocknet ihn, worauf er 2,8 Grammen wägen wird. Nun vermischt man ihn mit seiner gleichen Gewichtsmenge fein präparirter Bleiglätte, knetet das Gemenge mit etwas Wasser zu einem weichen Teig zusammen und lässt diesen unter einer Glocke, wo er nicht trocknen kann, unter öfterem Durchkneten 48 Stunden lang stehen. Nachdem er dann trocken geworden, wird er gepulvert und mit 95volumprocentigem Alkohol deplacirend behandelt, bis derselbe ganz farblos durchgeht. Die ersten durchgehenden Alkoholportionen sind nämlich dunkel und die darauf folgenden immer heller safrangelb bis zuletzt farblos, und im Anfange sind sie oft so concentrirt, dass sie beim Austritt aus der Masse in der engen Ausflussröhre krystallisiren und diese selbst verstopfen können, worauf die nachfolgenden Portionen aber die Krystalle (Digitalin) wieder auflösen. Der gesammte Deplacirungs-Auszug wird nun freiwillig verdunsten gelassen und das dabei auskrystallisirende Digitalin, noch ehe der Alkohol völlig weggedunstet ist, von der geringeren und sehr dunkel gefärbten Mutterlauge durch Abgiessen derselben befreit. Die noch etwas gelblichen Krystalle werden endlich in heissem 80volumprocentigen Alkohol aufgelöst, bis zum folgenden Tage zum Erkalten und Krystallisiren stehen gelassen, dann die gebildete Krystallmasse auf einem Filtrum abtropfen gelassen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, bis sie farblos erscheint, nun in vielem 93volumprocentigen Alkohol aufgelöst, die Lösung mit grob gepulverter Thierkohle mehrere Male durchgeschüttelt, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich nun reines Digitalin in regelmässigen Krystallen ausscheidet, die man sammelt und ohne Wärme trocknen lässt.

Bei dem Operiren in dieser Art bekam Nativelle nach 1, a und 1, b zusammen 1 Procent Digitalein aus trocknen Digitalisblättern, und dagegen nur 4 Promille (0,004) Digitalin, nämlich 0,001 Promille nach 1, a und nach 2 angeblich noch 3 Mal so viel.

Nach einem so speciell beschriebenen Verfahren dürfte wohl Niemand verfehlen, die erwähnten Bitterstoffe herzustellen. Vielleicht würde das Verfahren aber wohl auch noch zu vereinfachen seyn, indem man z. B. nicht einsieht, warum man das Digitalein nicht auf einmal zuerst mit kaltem und gleich darauf mit heissem Alkohol deplacirend ausziehen und so an einem Ort gewinnen soll.

Wir hoffen und wünschen, dass diese beiden eben so interessanten als wichtigen Bitterstoffe nicht allein bestätigt, sondern in ihren physikalischen und chemischen Verhältnissen recht bald befriedigend erforscht werden.

Diesem Wunsche ist Nativelle (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 225) nun auch schon bis zu einem gewissen Grade entgegen gekommen, indem er die wichtigsten Eigenschaften von dem Digitalin und dem Digitalein vergleichend vorführt, die elementare Zusammensetzung des letzteren daran reiht und die interessante Entdeckung, dass das Digitalein auch in einer krystallisirbaren Modification in der Digitalis vorkommen kann, darauf folgen lässt.

Das *krystallisirte Digitalin* schmilzt beim Erhitzen in einer Porcellanschale, ohne sich dabei zu färben, zu einem durchsichtigen Liquidum, wird dann braun, bläht sich unter reichlicher Entwickelung von weissen Dämpfen zu einer porösen Masse auf, verkohlt und verbrennt endlich spurlos. Das *amorphe Digitalein* schmilzt dagegen weniger leicht, ohne sich zu färben, entwickelt aber gefärbte Dämpfe, und die dann beim Zerstören zurückbleibende Kohle ist schwieriger zu verbrennen.

Das *krystallisirte Digitalin* löst sich kaum in Wasser, selbst in siedendem, und die Lösung schmeckt sehr bitter, aber nicht scharf, während das *amorphe Digitalein* nach allen Verhältnissen schon in kaltem Wasser löslich ist, höchst bitter und scharf schmeckt.

Das *krystallisirte Digitalin* löst sich in Alkohol um so leichler, je stärker derselbe, das *amorphe Digitalein* dagegen um so teichter, je schwächer derselbe, so dass es sich in starkem Alkohol zu einer Masse zusammenballt.

Das *krystallisirte Digitalin* löst sich in reinem Aether nur spurweise auf, und das *amorphe Digitalein* verhält sich eben so.

Das *krystallisirte Digitalin* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlich brauner Färbung auf, die Lösung wird durch Bromdämpfe johannisbeerroth, und sowohl dann als auch ohne die Bromdämpfe smaragdgrün, während das *amorphe Digitalein* dagegen mit der Schwefelsäure eine röthliche Lösung gibt, welche durch Wasser nur mattgrün und durch Bromdämpfe nur hell johannisbeerroth wird.

Das *krystallirte Digitalin* gibt mit Salzsäure eine Lösung, welche nach einigen Augenblicken schön grün wird, während sich die Lösung des *amorphen Digitaleins* darin nur grünlich braun färbt.

Bei einer von Pisani ausgeführten Elementar-Analyse des reinen *amorphen Digitaleins* wurden folgende Resultate erhalten:

Kohlenstoff 54,72
Wasserstoff 9,22
Sauerstoff 36,06,

und Nativelle hat noch keine Formel danach berechnet. Der einfachste Ausdruck derselben würde etwa C^2H^4O seyn.

Als Nativelle dann auch die Samen auf diese beiden Körper nach einem ähnlichen Verfahren untersuchte, fand er darin keine Spur des krystallisirbaren Digitalins, aber dafür das *Digitalein* in 2 isomerischen Formen vor, nämlich in derselben *amorphen* wie in den Blättern, und in einer schön *krystallisirbaren*, von welcher letzteren die Blätter nichts zu enthalten scheinen. Er behandelte diese Samen auf folgende Weise:

Es wurden 100 Grammen Digitalissamen von cultivirten oder von wildwachsenden Digitalispflanzen mit 25 Grammen Bleizucker möglichst fein zerstampft und verrieben, das Gemisch mit 50 Grammen 50volumprocentigem Alkohol innig vereinigt und damit verschlossen 12 Stunden lang macerirt, dann in einen Verdrängungsapparat eingedrückt und deplacirend mit 50volumprocentigem Alkohol deplacirend behandelt (dieser 50volumprocentige Alkohol ist genau inne zu halten, weil er angeblich von dem bekanntlich vielen fetten Oele der Samen nichts ausziehen soll), bis der durchgegangene Auszug 500 Grammen beträgt. Derselbe hat eine röthliche Farbe, schmeckt sehr scharf und bitter. Man versetzt ihn mit der Lösung von 10 Grammen phosphorsaurem Natron in Wasser, filtrirt das in reichlicher Menge dadurch ausgefällte phosphorsaure Bleioxyd ab, wäscht dasselbe mit Wasser gehörig nach, und überlässt das gesammte Filtrat in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung. Wenn der Alkohol völlig davon abgedunstet worden, so beträgt die noch klare Flüssigkeit etwa 200 Grammen, wenn weniger, so wird das Fehlende mit Wasser ergänzt. Man versetzt sie mit der Lösung von 10 Grammen Gerbsäure in 30 Grammen Wasser, lässt sich den dadurch entstandenen, reichlichen weissen käsigen Niederschlag absetzen, bis er zusammengesintert ist und an den Flächen der Schale anhaftet, giesst nun die Mutterlauge davon ab, erwärmt die Schale, bis er darin zu einer klebenden Masse zusammengeflossen ist, und wäscht dieselbe wiederholt knetend mit Wasser aus. Diese Masse ist nun fast farbloses gerbsaures Digitalein; sie beträgt etwa 20 Grammen, und wird mit ihrer gleichen Gewichtsmenge präparirten Quecksilberoxyd innig zusammengeknetet, worauf man sie macerirend und dann mit kaltem Alkohol deplacirend in derselben Art behandelt, wie oben in 1 a und b das Gemisch von gerbsaurem Digitalin und Digitalein aus den Blättern mit Quecksilberoxyd. Aber hier erhält man einen farblosen Deplacirungs-Auszug, den man freiwillig verdunsten lässt, wobei daraus zuerst das

Krystallisirbare Digitalein in schönen weissen, seideglänzenden und zu Gruppen sich zusammenlegenden Nadeln anschiesst und, wenn die Ausscheidung vollendet ist, so gibt die Mutterlauge beim völligen Verdunsten das *amorphe Digitalein* ganz farblos.

Von beiden *Digitalein-Formen* erhält man aus dem Samen 2 Procent, also doppelt so viel wie aus den Digitalisblättern, und es ist klar, dass die bis jetzt ganz vernachlässigten Samen des Fingerhuts ein vortheilhafteres Material für die Darstellung des officinellen Digitalins seyn würden, wobei ich jedoch daran erinnere, dass Buchner (Jahresb. für 1851 S. 44) einmal ganz einfach eine Lösung von Digitalin in dem fetten Oel der Samen darstellen lehrte und der medicinischen Anwendung empfahl.

Nach diesen Erfahrungen stellt nun Nativelle folgenden Schluss auf: „Das im Handel vorkommende unkrystallisirbare, noch complexe und in seiner Mischung nicht gehörig festgestellte „Digitalin“ ist keineswegs das unmittelbare Princip der Digitalis, sondern vielmehr ein Nebenproduct, welches der Reihe jener Körper eingereiht zu werden verdient, die sich in den Vegetabilien gleichzeitig mit den wirksamen krystallisirbaren Principien vorfinden. Das krystallisirte Digitalin dagegen, welches nach den oben angegebenen Eigenschaften evident die so lange gesuchte vorzüglich wirksame Substanz der Digitalis ausmacht, kann als der Gruppe der vollkommen definirten unmittelbaren Principien angehörend betrachtet werden.“

Offenbar lässt auch dieser Nachtrag noch vieles zu wünschen übrig, und kann bei einer so medicinisch wichtigen Pflanze, wie der Fingerhut, wohl vorausgesehen werden, dass, wenn nicht Nativelle selbst, so doch bald Andere den schon so schön angeregten Gegenstand in die Hand nehmen dürften, um alle Zeitfragen daran zu beseitigen. Besonders wünschenswerth ist es, dass die hier aufgestellten 3 Körper: krystallisirtes Digitalin, krystallisirtes und amorphes Digitalein, bestätigt werden, dass wir ihre Eigenschaften vollständiger erfahren, dass ihre chemische Zusammensetzung und ihr genetischer Zusammenhang, sowie durch pharmacologische Versuche die ungleiche Bedeutung derselben als Heilmittel gründlich erforscht werden. Denn es ist klar, dass die bis jetzt von dem Digitalin des Handels gemachten Analysen (Jahresb. für 1858 S. 24 und für 1859 S. 32) dabei allen Werth verlieren dürften.

4. Eigenthümliche organische Körper.

Santoninum. Die Bereitung des *Santonins* im Kleinen ist nach Grosschopff (Archiv der Pharmac. CLXXVIII, 210) nie recht lohnend, dagegen wohl im Grossen nach folgendem Verfahren:

Der getrocknete und zerstampfte Wurmsamen wird mit einer hinreichenden Menge von Wasser 3 Mal nach einander 1 Stunde lang unter öfterem Umrühren gekocht, das erste Mal mit $^1/_{10}$ und das zweite Mal mit $^1/_{25}$ so viel Aetzkalk, als der Wurmsamen beträgt, nachdem man daraus mit Wasser eine Kalkmilch hergestellt hat, und das dritte Mal ohne Zusatz von Kalk. Jedes Mal lässt man den beim ruhigen Stehen sich klärenden Auszug von dem Absatz klar abfliessen. Eine vierte Abkochung lohnt nur der Mühe,

wenn man sie bei einer neuen Behandlung von Wurmsamen verwerthet.

Alle 3 Abkochungen werden dann vereinigt, auf das anderthalbfache Gewicht des angewandten Wurmsamens verdunstet, erkalten und absetzen gelassen, filtrirt, der Rückstand nachgewaschen, das dann völlig klare braune Filtrat bei +20 bis 30° mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und 8 Tage lang an einem kühlen Orte ruhig gestellt.

Bei dem Versetzen des Filtrats mit Salzsäure in einer Temperatur von +20 bis 30° scheidet sich auf der Oberfläche zunächst etwas braunes Harz ab, welches noch kein Santonin enthält und daher zweckmässig sogleich mit einem Schaumlöffel abgenommen wird, weil sich das nachher folgende Santonin damit sonst vermischen und schwieriger zu reinigen seyn würde. Nach den 8 Tagen hat sich dann ein Gemisch von Santonin und Harz in Gestalt einer braunen körnigen Masse abgesetzt und selten zeigt sich daneben auch krystallisirtes Santonin, aus welchem Grunde auch Berlandt (Jahresb. für 1865 S. 159) dasselbe so nicht erhalten konnte. Setzt man der Lauge die Salzsäure in einer +30° übersteigenden Temperatur zu, so scheidet sich das Harz zugleich mit dem Santonin in Gestalt eines Kuchens ab, und macht man den Säure-Zusatz unter +30° mit starkem und anhaltendem Rühren, fügt dann auf 100 Pfund Lauge etwa 2 Drachmen Santonin hinzu und legt beschwerte Holzstäbchen hinein, so erhält man das Santonin gewöhnlich, jedoch auch nicht immer, in Krystallen ausgeschieden, wodurch die weitere Reinigung sehr erleichtert wird.

Diese weitere Reinigung geschieht auf die Weise, dass man das abgetropfte harzhaltige Santonin abspült, mit nicht zu viel siedendem Wasser auseinander rührt, und so viel Ammoniakliquor hinzufügt, dass dadurch alles Harz ausgezogen werden kann, und die braune Lösung beim Erkalten klar bleibt. Das nun graugelb erscheinende Santonin wird abfiltrirt, mit sehr verdünntem Ammoniakliquor und zuletzt mit Wasser gewaschen, dann in siedendem 90procentigen Alkohol gelöst, die Lösung mit kräftig wirkender Thierkohle in der Wärme behandelt und die farblos gewordene Flüssigkeit noch heiss filtrirt, worauf beim Erkalten das Santonin fast völlig rein daraus anschiesst. Wird es dann mit kaltem Alkohol gewaschen und mit heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt, so bekommt man es ganz farblos. Die Mutterlaugen werden verdunstet oder destillirt, um den Rest daraus zu erhalten.

Auf diese Weise erhielt Grosschopff 1,5 bis 2,3 Proc. Santonin aus dem Wurmsamen. Derselbe hat auch einen Versuch gemacht, den Wurmsamen zuerst durch Ammoniakliquor von dem Harz etc. zu befreien, allein derselbe zog 65 Procent daraus aus und der Rückstand gab dann ungleich viel weniger Santonin.

Cantharidinum. Die für die Bereitung des *Cantharidins* bisher vorgeschlagenen Methoden von Thierry und Procter (Jahresb. für 1864 S. 139) sind von Fumouze (Journ. de Pharmac. et

de Chem. 4 Ser. VI, 161) geprüft und beurtheilt worden, und hat er in dem folgenden Verfahren die beste und vortheilhafteste Behandlungsweise der Canthariden erkannt, welche auch eine richtige quantitative Bestimmung des Cantharidins in denselben gewähren soll:

Die Canthariden werden nur gröblich zerkleinert (weil das Extractionsmittel ein feines Pulver davon nur schwer durchdringt und daher unvollkommen erschöpft), dann 3 Mal nach einander mit Chloroform 24 Stunden lang macerirend ausgezogen und der Rückstand jedes Mal ausgepresst. Die 3 mit einander vermischten und filtrirten Auszüge werden zur Wiedergewinnung des Chloroforms destillirt, bis nur noch ein dicker, dunkelgrüner und mit kleinen Krystallen von Cantharidin untermischter Rückstand übrig ist, den man nun mit Schwefelkohlenstoff behandelt, worin sich Fett, Harz, Wachs etc. daraus auflösen, mit Zurücklassung des Cantharidins. Dasselbe wird nun abfiltrirt, mit Schwefelkohlenstoff waschend völlig von jenen fremden Körpern befreit und nun mit Chloroform regelmässig krystallisiren gelassen.

Auf diese Weise bekam Fumouze aus sehr schönen Canthariden 0,5 Proc. Cantharidin, aus anderen weniger, aber doch immer so viel, dass man bei guten und getrockneten Canthariden im Durchschnitt einen Gehalt von 0,4 Procent Cantharidin annehmen kann. — Dieses Resultat ist grösser, wie das von Bluhm (Jahresb. für 1865 S. 161), welcher höchstens nur 0,2782 Procent bekam, und zwar nach einem Verfahren, nach welchem man eigentlich eine viel grössere Ausbeute hätte erwarten sollen, wenn die dabei zu Grunde gelegten Resultate wissenschaftlicher Erfahrungen über das Vorkommen des Cantharidins in den Canthariden richtig sind. Uebrigens hat schon früher Warner (Jahresb. für 1856 S. 73 und 1859 S. 74) ungefähr dasselbe Resultat erhalten, wie jetzt wieder Fumouze.

Wie man sieht, so ist Fumouze's Verfahren eine Compensation von dem von Procter und dem von Mortreux, welches letztere (Jahresb. für 1864 S. 197) Fumouze nicht gekannt zu haben scheint, und hat auch Mortreux (Journ. de Pharm. et de Chem. 4 Ser. VI, 372) die Priorität seines Antheils an dem Verfahren bereits in Anspruch genommen.

In Betreff der Eigenschaften hat Fumouze gefunden, dass das Cantharidin schon bei +120° anfängt, Dämpfe zu entwickeln und dass es sich bei +210° zu kleinen Nadeln sublimirt, unverändert, wenn man kleine Mengen vorsichtig erhitzt, leicht aber partiell zersetzt, wenn man grössere Mengen z. B. 15 bis 20 Grammen erhitzt, indem dann immer ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Ueber andere Bestandtheile der Canthariden sehe man S. 181 dieses Berichts.

Aus den über das *Cantharidin* im Jahresberichte für 1865 S. 160 mitgetheilten Resultaten einer unter Dragendorff's Leitung von Bluhm ausgeführten Untersuchung schien ferner ganz offenbar hervorzugehen, dass dasselbe mit Basen bestimmte Salze liefere

und daher als eine Säure zu betrachten seyn könne. In dieser Richtung hat nun Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 143—163) seine Forschungen darüber fortgesetzt und unter seiner Leitung eine Reihe von Versuchen von Masing ausführen lassen, welche entschieden ausweisen, dass das Cantharidin $=C^{10}H^{12}O^{4}$ mit allen Basen bestimmte und wohl characterisirte Salze hervorbringen kann, aber nicht als solches, sondern (in ähnlicher Weise wie das Convolvulin — Jahresb. für 1864 S. 186 —, mit Wasser in die Convolvulinsäure übergeht) nach Assimilirung von 1 Atom Wasser zu dem elektronegativen Körper, der dann als Säure mit den basischen Oxyden in Verbindung tritt, und welchen Dragendorff daher

Cantharidinsäure nennt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{10}H^{14}O^{5}$. Von der Convolvulinsäure unterscheidet sich dieselbe jedoch dadurch, dass sie, wenn man sie durch eine stärkere Säure abscheidet, das Wasseratom wieder abgibt und als regenerirtes Cantharidin $=C^{10}H^{12}O^{4}$ auftritt, wiewohl bei allen Salzen nicht sogleich, sondern zuweilen erst nach längerem Digeriren, wonach also die Säure wirklich existirt, sich in Wasser leicht löst, das Wasseratom aber je nach den Umständen mehr oder weniger leicht wieder abgibt und dann als Cantharidin abgeschieden wird. Die Cantharidinsäure konnte daher nicht isolirt dargestellt und characterisirt werden, was dagegen mit ihren Salzen um so ausführlicher geschehen ist. In allen derselben ist das Verhältniss der Base zur Cantharidinsäure $=1:1$. Dargestellt, analysirt und beschrieben sind nun folgende davon:

Das *cantharidinsaure Kali* $=\dot{K}+C^{10}H^{14}O^{5}+\dot{H}$ entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Gramm Cantharidin, 0,5735 Grammen Kalihydrat und 80 Cub. Centim. Wasser im Dampfbade, indem man das verdunstende Wasser immer gleichmässig wieder ersetzt. Aus der dann entstandenen klaren Lösung schiesst das Salz beim Verdunsten zu einer weissen, strahlig krystallinischen und etwas perlmutterglänzenden Masse an. Es ist luftbeständig, in 24,21 Theilen kaltem und 11,27 siedendem Wasser und sehr schwer, aber völlig, in Alkohol löslich. Aether und Chloroform lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Die Lösungen reagiren alkalisch. Ein Quadrat Cub. M. grosses Stück Leinwand mit der Lösung von 0,00034 Grammen dieses Salzes in der 100fachen Menge Wasser getränkt und auf die Haut gelegt, wirkte sehr stark blasenziehend, dagegen nach dem Tränken mit einer Lösung von 0,00017 Grammen Salz in der 200fachen Menge Wasser ungefähr so, wie gewöhnliches Cantharidenpflaster; mit einer Lösung von 0,00011 Grammen Salz in der 300fachen Menge Wasser getränkt nur kleine Blasen ziehend; mit einer Lösung von 0,00008 Grammen Salz in der 400fachen Menge Wasser getränkt nur starke Hautröthung mit kleinen Papeln, aber keine eigentlichen Blasen, und mit einer Lösung von 0,00006 Grammen Salz in der 500fachen Menge Wasser nur eine schwache Hautröthe. Dragendorff glaubt daher, dass man zu diesen Endzwecken von dem cantharidinsauren Kali eine eben

so sichere als zweckmässige Anwendung werde machen können. — Ob Kali mit der Cantharidinsäure auch ein basisches und ein saures Salz bilden kann, konnte nicht sicher erkannt werden.

Das *cantharidinsaure Natron* $=\dot{N}a + C^{10}H^{14}O^5 + \dot{H}$, mit Natronhydrat etc. eben so dargestellt wie das Kalisalz, verhält sich diesem in der Löslichkeit in Wasser etc. sehr ähnlich und reagirt auch alkalisch, ist aber nur undeutlich krystallinisch.

Das *cantharidinsaure Lithion* $=\dot{L}i + C^{10}H^{14}O^5$ wird mit Lithion etc. in gleicher Weise erhalten. Es hat das Ansehen des Natronsalzes, reagirt auch alkalisch, ist aber um etwa $^1/_4$ leichter löslich in kaltem und siedendem Wasser.

Das *cantharidinsaure Ammoniumoxyd* $=\dot{N}H^4 + C^{10}H^{14}O^5$ (?) ist ein sehr unbeständiges Salz, welches vielleicht entsteht, wenn man Cantharidin mit Ammoniakliquor im Ueberschuss bei einer +50° nicht übersteigenden Temperatur auflöst, oder wenn man cantharidinsauren Baryt und schwefelsaures Ammoniak zu gleichen Atomen in Wasser zersetzt und den ausgeschiedenen Schwerspath abfiltrirt. Lässt man dann das überschüssige Ammoniak in einer Luftpumpe davon wegdunsten, so hat man eine Lösung des Salzes, welche stark alkalisch reagirt und mit Salzsäure sogleich Cantharidin abscheidet. Wird die Lösung eine Zeitlang auf +100° erhitzt, so hat sich darin ein anderes Salz gebildet; sie scheidet dann mit Salzsäure auch nach tagelangem Stehen kein Cantharidin mehr ab und gibt beim Verdunsten bis zur Trockne eine weisse Krystallmasse, welche sich etwas schwer in Alkohol und Wasser auflöst und welche nach dem Auflösen in heissem Wasser beim Erkalten in langen seideglänzenden Krystallen anschiesst, die nach den Resultaten einer Elementar-Analyse der Formel $NH^3 + 2C^{10}H^{12}O^4$ zu entsprechen scheinen. Diese Verbindung bedarf zur Lösung 54,64 kaltes oder 29 Theile heisses Wasser und 76,3 Theile kalten und 53,48 Theile heissen Alkohol, löst sich aber sehr schwer in Aether und Chloroform. Die Lösungen reagiren stark sauer, wirken stark blasenziehend und geben mit Chlorbarium, salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und Kupfervitriol stickstofffreie und krystallisirbare Niederschläge. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich weder Cantharidin ab, noch zieht Aether dasselbe daraus aus, ist sie aber damit versetzt $^1/_2$ Stunde lang gekocht, so setzt sie nach mehrwöchentlichem Stehen etwas Cantharidin ab und alsdann zeigt Platinchlorid das davon abgeschiedene Ammoniak an. Kocht man sie mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und dann scheidet Salzsäure sogleich Cantharidin ab. Bei +110° kann man die Verbindung nicht frei von Ammoniak machen, und in wenig höherer Temperatur beginnt sie zu sublimiren. Alle diese Verhältnisse weisen übrigens mehr eine Amid-Verbindung, als eine Ammoniak-Verbindung aus.

Wenn also Thierry angibt, dass sich Cantharidin in Ammoniakliquor nicht auflöse, und wenn Procter angibt, dass es sich darin zwar löse, aber beim Kochen wieder ausscheide, so haben beide nicht richtig beobachtet.

Die *cantharidinsaure Baryterde* $= (\dot{B}a + C^{10}H^{14}O^{5})^{2} + \dot{H}$ wird aus einer Lösung von cantharidinsaurem Kali mit Jodbarium niedergeschlagen. Sie ist farblos, krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich.

Die *cantharidinsaure Strontianerde* $= (\dot{S}r + C^{10}H^{14}O^{5})^{2} + \dot{H}$ scheidet sich aus einer Lösung von cantharidinsaurem Kali mit Chlorstrontium farblos und krystallinisch ab, und ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich.

Die *cantharidinsaure Kalkerde* $= \dot{C}a + C^{10}H^{14}O^{5} + 2\dot{H}$ schlägt sich aus einer Lösung von cantharidinsaurem Kali mit Chlorcalcium nieder und hat eine dem Barytsalz ähnliche Beschaffenheit.

Die *cantharidinsaure Talkerde* $= \dot{M}g + C^{10}H^{14}O^{5} + 4\dot{H}$ wird gebildet, wenn man 1 Gramm Cantharidin und 0,25 Grammen reiner Talkerde mit 30 C. C. Wasser in einer zugeschmolzenen Glaskugel einer Temperatur von $+100°$ aussetzt, bis sich die Talkerde grösstentheils in klumpenförmig zusammen geballte krystallinische Massen verwandelt hat. Wird dann Wasser bis zur Lösung dieser Massen zugesetzt, die unveränderte Magnesia abfiltrirt und das Filtrat verdunsten gelassen, so schiesst das verlangte Salz in langen, farblosen, spiessigen und nadelförmigen Krystallen daraus an. Dieses Salz braucht zur Lösung 65 Theile kaltes und 86,25 Theile siedendes Wasser, ist auch wiewohl viel schwerer löslich in Alkohol (ebenfalls leichter in kaltem als in heissem), aber so gut wie unlöslich in Aether und Chloroform. Die Lösung in Wasser reagirt alkalisch, wirkt blasenziehend (Jahresb. für 1865 S. 162). Das Salz ist luftbeständig, kann unverändert umkrystallisirt werden, wird nicht durch Kohlensäure zersetzt, aber kohlensaure Alkalien fällen daraus kohlensaure Talkerde. Wie schon in dem eben erwähnten Jahresberichte mitgetheilt wurde, kommt das Cantharidin in den Canthariden zum Theil ungebunden und zum Theil in Gestalt dieses Salzes vor.

Das *cantharidinsaure Zinkoxyd* $= \dot{Z}n + C^{10}H^{14}O^{5} + 2\dot{H}$ wird mit Zinkoxyd in ähnlicher Weise bereitet, wie mit Talkerde das vorhergehende Salz, und es ist diesem auch im Ansehen und in den Löslichkeits-Verhältnissen sehr ähnlich.

Das *cantharidinsaure Cadmiumoxyd*. Zusammensetzung? Die Darstellung desselben gelingt am besten durch Fällen einer Lösung von cantharidinsaurem Kali mit Jodcadmium. Der Niederschlag ist krystallinisch.

Die *cantharidinsaure Beryllerde* ist schwer darstellbar, wenn man sie nach Art des Talkerdesalzes zu bereiten versucht, wobei sie nur in geringer Menge farblos und krystallinisch erhalten wird. Vielleicht ist sie durch doppelte Zersetzung vollständiger herstellbar.

Die *cantharidinsaure Thonerde* setzt sich, wenn man eine Lösung von Alaun mit cantharidinsaurem Kali versetzt hat, langsam als ein krystallinischer Niederschlag ab, in dem man deutlich 6seitige rhombische Tafeln erkennen kann.

Das *cantharidinsaure Chromoxyd* konnte in analoger Weise aus Chromalaun und cantharidinsaurem Kali nicht erhalten werden, indem sich aus der Mischung langsam farblose Krystalle von Cantharidin und grüne Cantharidin-freie Körnchen absetzten.

Ein *cantharidinsaures Eisenoxyd* konnte auf keinerlei Weise hervorgebracht werden.

Das *cantharidinsaure Kobaltoxyd* $= \dot{C}o + C^{10}H^{14}O^{5} + 4\dot{H}$ tritt beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd mit cantharidinsaurem Kali als ein in Wasser sehr schwer löslicher blass rosafarbiger Niederschlag auf, worin unter einem Mikroskop kleine Gruppen von spiessigen uud strahligen Krystallen erkannt werden.

Das *cantharidinsaure Nickeloxyd* $= \dot{N}i + C^{10}H^{14}O^{5} + 6\dot{H}$ ist ein blassgrüner Niederschlag, der sich aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd mit cantharidinsaurem Kali erzeugt, und der unter einem Mikroskop tafelförmige Krystalle zeigt.

Das *cantharidinsaure Kupferoxyd* $= \dot{C}u + C^{10}H^{14}O^{5} + 6\dot{H}$ scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit cantharidinsaurem Kali langsam als ein reichlicher körnig-krystallinischer Niederschlag ab, der unter einem Mikroskop theils tafelförmige Krystalle und Blättchen, und theils rhombische Säulen zeigte.

Das *cantharidinsaure Bleioxyd* $= \dot{P}b + C^{10}H^{14}O^{5} + 3\dot{H}$ erscheint als körnig-krystallinischer Niederschlag, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit cantharidinsaurem Kali vermischt. Derselbe zeigt unter einem Mikroskop vorzugsweise 6seitige Tafeln. — Aus Bleiessig scheidet cantharidinsaures Kali ein sehr schwer lösliches, krystallinisches, basisches Salz ab.

Das *cantharidinsaure Quecksilberoxyd* (Zusammensetzung —?) scheidet sich ab, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit cantharidinsaurem Kali vermischt, in Gestalt von farblosen und schwerlöslichen, büschel- und sternförmig gruppirten Nadeln. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt mit cantharidinsaurem Kali einen farblosen krystallinischen Niederschlag, der aber bald nachher grau wird.

Das *cantharidinsaure Silberoxyd* (Zusammensetzung —?) tritt, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit cantharidinsaurem Kali versetzt, als ein weisser voluminöser Niederschlag auf, der aber dann bald krystallinisch zusammenfällt und sehr beständig ist.

Das *cantharidinsaure Wismuthoxyd* (Zusammensetzung —?) wird nur in geringer Menge gebildet, wenn man Cantharidin und Wismuthoxydhydrat mit Wasser 3 Tage lang auf $+100^{\circ}$ erhitzt. In dem noch ungebundenen Wismuthoxydhydrat zeigte sich dann das Salz unter einem Mikroskop in Gestalt von 8seitigen rhombischen Tafeln.

Das *cantharidinsaure Palladiumoxydul* $= \dot{P}d + C^{10}H^{14}O^{5} + 6\dot{H}$ scheidet sich, wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür mit

cantharidinsaurem Kali versetzt, langsam und allmälig sehr reichlich in Gestalt eines Netzwerkes von hellgelben Krystallnadeln ab, worin man unter einem Mikroskope ein Gewirr von langen haarförmigen Nadeln mit eingemengten tafelförmigen Krystallen erkennt. Es ist somit ein höchst characteristisches Salz.

Das *cantharidinsaure Zinnoxydul* = $(\dot{S}n + C^{10}H^{14}O^5) + 5\dot{H}$ tritt beim Vermischen von Zinnchlorür mit cantharidinsaurem Kali als ein sehr voluminöser Niederschlag auf, der sich dann langsam in perlmutterglänzende Tafeln verwandelt. Das Salz ist in Zinnchlorür löslich, was eine Verbindung mit demselben voraussetzt, und muss daher beim Fällen ein Ueberschuss davon vermieden werden.

Die Zusammensetzung aller dieser Salze hat Dragendorff in sogenannten typischen Formeln vorgestellt, z. B. das Kaliumsalz und Zinnsalz mit

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^{10}H^6O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^4 + 1/_2 H^2O^2 \text{ und } \left.\begin{matrix} H \\ (C^{10}H^6O^2)^2 \\ Sn^2 \end{matrix}\right\} O^8 + 2^1/_2 H^2O^2,$$

inzwischen habe ich auch bei diesen Salzen consequent bleiben und solche Formeln hier in die gewöhnlichen umsetzen zu sollen geglaubt.

5. Alkohole.

a. *Dreiatomige Alkohole.* Darüber liegen die folgenden hierhergehörigen Verhandlungen vor:

Gossypium jodatum Greenhalgii. Für dieses in neuerer Zeit in Gebrauch gekommene Mittel theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 11) die folgende Vorschrift mit:

Man löst 2 Theile *Jodkalium* in einer Mischung von 16 Theilen *Glycerin* und 4 Theilen höchstrectificirtem *Weingeist* auf, setzt 1 Theil *Jod* hinzu und lässt sich dieses darin auflösen. Mit dieser Flüssigkeit werden nun 16 Theile *gekrämpelter Baumwolle* unter Kneten vollkommen gleichförmig imprägnirt, dieselbe dann aus einander gezupft, ausgebreitet an einem luftigen Orte trocknen gelassen und in verschlossenen Kruken (ollis) aufbewahrt. Das Präparat soll unter anderen auch ein gutes Mittel gegen erfrorene Glieder seyn, wenn man sie auf denselben befestigt.

Gossypium fulminans. An der *Schiesswolle* hat Scott (Journ. für pract. Chemie C, 447) die interessante Eigenschaft beobachtet, dass sie sofort explodirt, wenn man sie mit einem Stückchen Kalium oder Natrium berührt, selbst wenn sie völlig trocken ist und jede Friction vermieden wird. Von den übrigen Metallen besitzt diese Wirkung nur noch pulverisirter Arsenik, aber nur dann, wenn man ihn damit vermischt und das Gemisch schlägt.

Collodium kreosatum ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 151) mittheilt, eine *gelatinöse* Mischung gegen Zahnschmerz von 10 Theilen Collodium simplex und 10 oder 15 Theilen Kreosot, und hat dabei der Apotheker Rust die Erfahrung gemacht, dass man diese Mischung nur mit Phenyl-Alkohol (Steinkohlentheer-

Kreosot) in der verlangten Geleeform erhält, dass aber Buchentheer-Kreosot mit dem Collodium nur eine flüssig bleibende Mischung hervorbringt. Diese Erfahrung hat Hager als richtig bestätigt, aber dazu noch gefunden, dass die Mischung auch flüssig bleibt, wenn das Buchentheer-Kreosot nur wenige Procente Phenyl-Alkohol enthält.

Offenbar liegt darin eine deutliche Verschiedenheit zwischen den beiden sogenannten Kreosotarten, welche, wie ich unten beim Artikel „Kreosotum" vorlegen werde, Hager weiter verfolgt und auch noch durch andere Reactionen nachzuweisen gezeigt hat.

Saccharum grumosum. Bekanntlich war die frühere einfache Erklärung der Bildung des *Traubenzuckers* aus Stärke durch den Einfluss von Schwefelsäure, zufolge welcher sich die Stärke zunächst isomerisch in Dextrin umformen und dieses dann durch Aufnahme Wasser in Traubenzucker verwandeln sollte, durch die Angaben von Balling und Musculus (Jahresb. für 1860 S. 158) etwas unsicher geworden, dieselbe aber durch Versuche von Payen (Jahresb. für 1862 S. 173) wieder als richtig erkannt. Da nun Musculus die Stärke mit nur 1 und Payen mit 3 Procent Schwefelsäure in bekannter Art behandelt hatten, so kam Philipp (Zeitschrift für Chemie X, 400) auf die Vermuthung, dass vielleicht die ungleiche Menge von Schwefelsäure die einander widersprechenden Angaben von Musculus und von Payen veranlasst haben könnte, und stellte er eine Reihe sehr genauer Versuche an, zu denen er die Stärke mit verschiedenen Mengen von Schwefelsäure und mit denselben wiederum ungleich lang Zeit behandelte, und hat er dabei gefunden, dass die Verwandlung der Stärke mit steigender Quantität der Säure rascher erfolgt, dass aber unter allen verschiedenen Umständen das Verhältniss zwischen Dextrin und Traubenzucker nicht von der angewandten Quantität der Säure abhängig ist, und dass es niemals dem von 2 Atomen Dextrin auf 1 Atom Traubenzucker entspricht, wie Musculus gefunden haben wollte und worauf derselbe seine neue Theorie gründete, nach welcher Dextrin und Traubenzucker direct und unabhängig von einander in jenem Atom-Verhältnisse von 2 : 1 aus allemal 3 Atomen Stärke entspringen sollten. Philipp glaubt daher die frühere Erklärung, zufolge welcher der Bildung von Traubenzucker die Umformung der Stärke zu Dextrin vorhergeht, als die richtige ansehen zu müssen.

Ueber die Richtigkeit der Theorie von Anthon (Jahresb. für 1859 S. 136), nach welcher zwischen Dextrin und Traubenzucker noch 3 andere Uebergangsglieder liegen sollen, der Reihe nach nämlich Dextringummi, Glucogen und Dextrinzucker, geben Phillip's Versuche dagegen keinen Aufschluss, auch erwähnt sie derselbe nicht, wiewohl er gefunden zu haben hinzufügt, dass ihm die von Anthon (am angef. O. S. 137) mitgetheilte Prüfungsmethode des Traubenzuckers auf fremde Körper keine genaue Resultate gegeben habe und geben könne, so dass sie durch die Prüfung mit der Fehling'schen Kupferprobeflüssigkeit sowohl an Genauigkeit

als auch an Schnelligkeit weit übertroffen würde, womit man sich wohl einverstanden erklären könnte, wenn nicht auch Dextrin, welches hier doch immer zugegen ist, daraus, wie Kemper (Jahresb. für 1863 S. 152) gezeigt hat, Kupferoxydul auszuscheiden im Stande wäre, und dieselbe Eigenschaft dürften auch wohl Dextringummi, Glucogen und Dextrinzucker besitzen, wenn sie nach Anthon als Zwischenglieder wirklich entstehen.

Ferner war die im vorigen Jahresberichte S. 290 mitgetheilte Verbesserung in der Böttger'schen Reaction auf *Traubenzucker* von Francqui & Van de Vyvere von Hager in seine „Pharmaceut. Centralhalle VIII, 178" mit der Bemerkung aufgenommen worden, dass die Empfindlichkeit dieser den Traubenzucker nachweisenden Reaction viel zu wünschen übrig lasse. Dieses Urtheil darüber nimmt Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 63) jetzt wieder zurück, und er erklärt die verbesserte Prüfung nach neuen Versuchen darüber nun für eben so vortrefflich als bequem.

Das Reagens dazu wird einfach erhalten, wenn man allemal 10 Gran Bismuthum subnitricum officinale und 10 Gran Weinsäure mit 1 Drachma Wasser erwärmt und dann tropfenweise mässig starke Kaliläuge zusetzt, bis sich alles völlig klar aufgelöst hat. Diese Flüssigkeit kann zu wiederkehrenden Proben lange anwendbar aufbewahrt werden, wenn man sie in einer Flasche mit einem paraffinirten Glasstöpsel verschliesst und die Flasche in eine entsprechend hohe cylindrische Pappschachtel nebst einer durchlöcherten Schachtel mit einigen Stückchen von kaustischem Kalk bringt.

Für die Prüfung einer Flüssigkeit, z. B. des Harns, auf Traubenzucker füllt man eine Proberöhre zu etwa $1/5$ damit an, erhitzt, setzt mehrere Tropfen von dem Reagens hinzu und kocht einige Minuten, wodurch dann die Flüssigkeit, wenn sie Traubenzucker enthält, sich schwarzbraun färbt und darauf metallisches Wismuth als ein schwarzes Pulver absetzt.

Wie schon sowohl Böttger als auch Francqui & Van de Vyvere es dabei zur Vermeidung von Irrthümern für durchaus nöthig erklärten, dass man sich vorher von der völligen Abwesenheit von albuminösen Stoffen und von Schwefelwasserstoff in der auf Traubenzucker zu prüfenden Flüssigkeit überzeugen müsse, weil deren Schwefel schwarzes Schwefelwismuth hervorbringen würde, so empfiehlt auch Hager diese Vorsicht. Aber Hager hat gefunden, dass auch eine Lösung von dem rohen

Arabinum, wie es als Gummi arabicum bekannt ist, dieselbe Reaction wie Traubenzucker gibt (offenbar weil darin schwefelhaltige Proteinstoffe eingeschlossen sind), dass aber andere Pflanzenschleime und thierische Schleime der Reaction nicht hinderlich sind. Man hat also auch Gummi arabicum bei solchen Prüfungen sorgfältig fern zu halten.

Saccharum Lactis. Bekanntlich verwandelt sich der *Milchzucker* durch den Einfluss von Säuren in ein gährungsfähiges Glucosin (Jahresb. für 1858 S. 152), welches

Lactose genannt worden ist (Jahresb. für 1856 S. 137). Nun hat Fudakowsky (Zeitschrift für Chemie X, 32) nachgewiesen, dass der Milchzucker, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, in 2 gährungsfähige Glucosine übergeht, welche nicht analysirt worden zu seyn scheinen, die aber wohl beide nach der allgemeinen Glucosin-Formel $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzt seyn dürften. Beide drehen die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts.

Die *eine* Lactose krystallisirt in kleinen geraden Prismen mit 2 Endflächen, und dreht stärker nach Rechts.

Die *andere* Lactose krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, schmeckt süsser, löst sich leichter in Alkohol, gährt leichter und kräftiger und dreht weniger nach Rechts wie die vorhergehende.

Was man daher bis jetzt als Lactose in Händen gehabt hat, wird daher immer ein Gemisch von beiden gewesen seyn.

Glycerinum. In neuester Zeit hat sich unter der Bezeichnung „Glycerinum chemice purum" ein *Glycerin* im Handel gezeigt, welches nach dem Einreiben auf der Haut juckende Pusteln und in Wunden heftiges Brennen und selbst Entzündung hervorbrachte, wie solches mit reinem Glycerin nicht der Fall ist, und wodurch zwischen Aerzten und Apothekern nur unangenehme Fehden hervorgerufen wurden. Die Ursache dieser unrichtigen Beschaffenheit ist nun von Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 18) erforscht und auch gefunden worden. Sie besteht nämlich darin, dass ein solches Glycerin mehr oder weniger Oxalsäure und Ameisensäure, so wie auch wohl Spuren von Ammoniak enthält. Zur Entdeckung der Oxalsäure reicht es schon hin, das Glycerin mit seinem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure $= \dot{H}\dddot{S}$ durchzuschütteln. Ist das Glycerin rein davon und anwendbar, so vermischt es sich damit ruhig, wiewohl unter Temperatur-Erhöhung eine nur schwache bräunliche Färbung eintritt; enthält es dagegen Oxalsäure, so spaltet sich diese durch die Schwefelsäure in bekannter Art zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche aus der Mischung gasförmig hervortreten und darin also ein Brausen bewirken, was dann in der Ruhe allmälig nachlässt, aber beim Durchschütteln wiederholt hervorgerufen werden kann. Man kann auch das Glycerin verdünnen, dann mit Chlorcalcium und etwas Ammoniakliquor versetzen und nun erwärmen, wobei sich oxalsaure Kalkerde abscheidet. Die *Ameisensäure* wird erkannt, wenn das durch Schwefelsäure sich aus dem Glycerin entwickelte Gas mehr als die Hälfte seines Volums Kohlenoxydgas enthält, und wenn sich aus einer Mischung des Glycerins mit etwas salpetersaurem Silberoxyd langsam schwarzes reducirtes Silber abscheidet (vergl. auch Jahresbericht für 1865 S. 168).

Hager erklärt es daher mit Recht für durchaus nothwendig, dass zum medicinischen Gebrauch nur ein

Glycerinum destillatione depuratum angewandt werde, worunter aber doch wohl nur ein nach der Methode von Wilson (Jahresb. für 1855 S. 135, 1856 S. 150 und 1860 S. 161) gewonnenes

Glycerin zu verstehen seyn dürfte, indem sich dasselbe bekanntlich ohne Zersetzung nicht rectificiren lässt.

Ein so reizend wirkendes Glycerin hat auch schon Jesse (Jahresb. für 1864 S. 203) beobachtet und dessen Verbesserung, aber nicht die Ursache der reizenden Wirkung desselben ermittelt.

Wie es scheinen will, so betrifft dieses Oxalsäure-enthaltende Präparat entweder das Glycerin, welches bei der Verwandlung der Oxalsäure in Ameisensäure (Jahresb. für 1865 S. 139 und weiter unten in diesem Bericht) rückständig bleibt und dann nicht weiter gereinigt wurde, oder ein unreines Glycerin, welches nach der Methode von Hager (Jahresb. für 1860 S. 160 und 1865 S. 167) nicht sauber zu reinigen gesucht worden war.

Dass ferner das *Glycerin* unter gewissen Umständen auch krystallisirbar ist, weisen die folgenden Beobachtungen und Versuche aus, namentlich die zunächst von Crookes (Chemic. News 1867. p. 26), welcher berichtet, dass eine grosse Quantität Glycerin in Fässern zu je 800 Pfund aus Deutschland bezogen nach London in eine so feste und harte Krystallmasse verwandelt angekommen war, dass Hammer und Meissel zur Herausnahme angewandt werden mussten. Eine mehrere Centner schwere Masse davon brauchte an einem ziemlich warmen Orte mehrere Tage zum völligen Schmelzen und das geschmolzene Liquidum hatte dann eine Temperatur von 7°,22 C., während kleinere Mengen rasch schmolzen, als man das sie enthaltende Gefäss in warmes Wasser tauchte. Wiewohl dieses Glycerin eine hellbraune Farbe hatte, so waren die Krystalle doch fast ganz weiss, der davon abgegossene nicht festgewordene Theil aber dafür dunkelbraun. Grössere Massen von dem erstarrten Glycerin sahen fast wie eine Masse von Candiszucker aus. Die einzelnen Krystalle schienen Octaeder zu seyn und waren glänzend, sehr lichtbrechend, sehr hart, zwischen den Zähnen knirschend und zum Theil so gross wie eine kleine Erbse. Die von der Mutterlauge möglichst befreiten Krystalle gaben beim Schmelzen ein klares und fast farbloses Liquidum, welches alle Eigenschaften des reinen Glycerins zeigte und nur ein wenig dickflüssiger war; es liess sich mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen völlig klar mischen, enthielt weder Trauben- noch Rohrzucker, auch kein Blei, und nur Spuren von Chlor. Es erstarrte bei —18° C. nicht wieder. Crookes glaubt dieses Liquidum als reines wasserfreies Glycerin betrachten zu können, dessen Auskrystallisiren durch die vibrirende Bewegung auf der Eisenbahn unter Beihülfe der bei dem Transport stattgefundenen starken Kälte bewirkt worden sey, und er will Versuche anstellen, um die Bedingungen der Krystallisation richtig zu erfahren.

Der Fabrikant Sarg in Wien hat ferner, zufolge einer brieflichen Mittheilung an Wöhler (Zeitschrift für Chemie. Neue Folge. III, 70), das krystallinische Erstarren des Glycerins unter gewissen Umständen schon wenige Grade unter 0° ebenfalls beobachtet. Die Krystalle schmolzen sehr rasch bei +20° zu einem völlig klaren Liquidum von 1,263 spec. Gewicht. Das betreffende Glycerin war

noch nicht völlig rein gewesen, und da es in einem eisernen Behälter über 1 Jahr lang aufbewahrt gewesen war, so glaubt Sarg, dass das Glycerin daraus einen Gehalt an Eisen und hierdurch die Fähigkeit erhalten habe, in niederer Temperatur zu krystallisiren.

Werner (Zeitschr. des Oesterr. Apothekervereins V, 303) hat Versuche angestellt, um die Bedingungen zu erfahren, unter welchen das Glycerin krystallisirt. Zu diesem Endzweck gelang es ihm, von Dr. Holl in London eine Portion von dem Glycerin zu erhalten, welches dort krystallisirt angekommen und wieder geschmolzen war. Durch eine längere Zeit fortgesetzte Abkühlung konnte er jedoch weder mit diesem Glycerin noch mit anderen chemisch reinen Glycerinproben eine Krystallisation hervorbringen, und nur in den chemisch reinen Proben zeigte sich eine starke Trübung, während das von London erhaltene ganz klar blieb. Dann setzte er das Glycerin in einem 17 Zoll langen und 6 Zoll weiten Glascylinder der Tag und Nacht fortdauernden Schüttelbewegung an dem Arm einer Brettsägemühle aus, aber auch dann war nach 8 Tagen noch keine Krystallisation zu bemerken. Als er dann ein gewöhnlich käufliches Glycerin, wie ein solches auch das Londoner gewesen war, einer dauernden Abkühlung aussetzte, wurde dasselbe innerhalb 48 Stunden trübe und nach noch weiteren 3 Tagen selbst so dicklich, dass man es mit frisch gefällter Kieselerde vergleichen konnte, aber von einer wirklichen Krystallisation war darin keine Spur zu bemerken. Auf dieselbe Weise war mit einem anderen Glycerin derselben Art nach 8 Tagen nur eine Art von Opalisirung hervorzubringen.

Da nun Crookes in dem in England krystallisirt angekommenen Glycerin eine geringe Menge von Chlor gefunden hatte, so liess Werner 15 starke Blasen von Chlorgas in 3 Pfund Glycerin einströmen und dieses nach dem Absorbiren derselben in einem luftdicht verschlossenen Gefässe einer fortwährenden Abkühlung aussetzen, wobei er dann schon nach 48 Stunden die Freude hatte, zu bemerken, dass sich daraus kleine, glänzende, das Licht stark brechende, harte und zwischen den Zähnen knirschende Octaeder-Krystalle absetzten, die aber weder für sich noch nach dem Schmelzen so süss schmeckten, wie das Glycerin vorher. Unter denselben Umständen hat er nachher bei 5 anderen Glycerinproben in Rücksicht auf Grösse und Quantität der Krystalle sehr verschiedene Resultate erhalten, indem z. B. die Grösse der Krystalle von der eines Stecknadelknopfes bis zu der einer Linse variirte, bis er durch die eingetretene wärmere Witterung und durch die dadurch erschwerten Abkühlungen an weiteren Versuchen verhindert wurde.

Der erwähnte weniger süsse Geschmack des krystallisirten Glycerins liesse sich wohl daraus erklären, dass dasselbe, wie Crookes glaubt, wasserfrei seyn könnte, aber wie das wenige Chlor die Krystallisation begründen soll, ist schwer zu begreifen.

Nitroglycerinum. Das sogenannte *Nitroglycerin* bereitet Gmelin (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1867 S. 314) auf folgende Weise:

Man giesst 2 Volumen rauchender Schwefelsäure in einen verhältnissmässig grossen Kolben, stellt diesen in kaltes Wasser, schichtet über die Säure 1 Volum rauchender Salpetersäure, bedeckt den Kolben mit einer Glasplatte, und schwenkt den Kolben in dem kalten Wasser von Zeit zu Zeit vorsichtig, bis sich beide Säuren gleichförmig vermischt haben, was unter diesen Umständen mit nur wenig Verlust an Salpetersäure erfolgt. Darauf stellt man den Kolben in mit Eisstücken gemischtes Wasser, eben so auch das Glas mit 1 Volumen Glycerin, welches letztere man dann mittelst eines durchbohrten Zapfens und einer darin steckenden Glasröhre, durch welche eine andere enge, aussen zum Halten umgebogene Glasröhre bis auf den Boden des Gefässes reicht, so herrichtet, dass das Glycerin beim Umkehren des Glases nur Tropfen für Tropfen ausfliesst. Während man so das Glycerin dem Säuregemisch zuführt, wird der Kolben in dem Eiswasser stark bewegt. Auf diese Weise erhitzt sich die Mischung nie über +10°, und trübt sich dieselbe schon nach dem ersten Tropfen, worauf sie dann immer trüber und dann milchig wird. Ist alles Glycerin hineingetropft, so bringt man das noch nicht geschmolzene Eis aus dem Wasser in ein anderes Gefäss, welches für jedes Volum angewandtes Glycerin 100 Volum Wasser enthält und setzt das Product aus dem Kolben zu diesem durch das Eis abgekühlten Wasser unter starkem Bewegen. Dabei scheidet sich das Nitroglycerin auf den Boden als ein weissliches Liquidum aus, und nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit wird dasselbe gewaschen, zuerst ein Paar Mal mit seinem gleichen Volum eines stark verdünnten Ammoniakliquors und darauf mit reinem Wasser. Die letzten Spuren des Wassers nimmt man schliesslich mit Löschpapier von der Oberfläche des Nitroglycerins weg und trocknet dasselbe zuletzt über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Nitroglycerin ist eine farblose Flüssigkeit, die sich erst in 800 Theilen Wasser löst, und so heftig wirkt, dass, wenn man nur 1 Tropfen von der Waschflüssigkeit probirt, sich nach einigen Stunden heftige Kopfschmerzen einstellen und 8 bis 10 Stunden lang anhalten.

Pinguedines. Ueber die *Fette* verschiedener Hausthiere ist von Schulze & Reinecke (Annal. der Ch. u. Pharm. CXLII, 191) eine interessante Arbeit ausgeführt und mitgetheilt worden, deren Resultate aber mehr für die Thier-Physiologie, namentlich für Forschungen über die Ernährung der Thiere und über den thierischen Haushalt eine wichtige Bedeutung haben, als für die Pharmacie, indem die Fette aus jenen Thieren allerdings mit besonderer Sorgfalt dargestellt, aber dann nur auf dem Schmelzpunkt und durch sogenannte Bausch-Analysen auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Procenten geprüft wurden, ohne sie zuvor in die darin mit einander gemengten einfachen Fette zu zerlegen. Da nun die meisten dieser Fette gerade in der gemengten Form vielfache pharmaceutische Verwendung finden, so will ich die in beiden Beziehungen erhaltenen Resultate kurz und übersichtlich

vorführen und sie dabei in 2 Gruppen theilen, deren *erste* die Fette vom Hammel, Ochsen und Schwein, und deren *zweite* die Fette vom Hund, Katze, Pferd und Menschen umfasst, und zuletzt dann die Butter anschliessen. Die Analysen der 3 ersteren Fette ergaben:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Kohlenstoff	76,61	76,50	76,54	76,5
Wasserstoff	12,03	11,91	11,94	12,0
Sauerstoff	11,36	11,59	11,52	11,5

Das unter (a) angeführte Fett ist *Hammelfett*, welches bei +41° bis 52°,5 schmolz und dann erst wieder bei +24° bis 43° erstarrte.

Das mit (b) bezeichnete Fett ist *Ochsenfett*, welches bei +41° bis 50° schmolz und bei +36° erst wieder zu erstarren anfing.

Das mit (c) angedeutete Fett ist *Schweinefett*, welches bei +42°,5 bis 48° schmolz und dann erst wieder von +28° an zu erstarren begann.

Die unter (d) angeführten Zahlen betreffen ein berechnetes Mittel von denen der Fette, und kann die Formel $C^{106}H^{198}O^{12}$ als ein empirischer Ausdruck dafür angesehen werden.

Zwischen dem Fett von den Nieren und vom Panniculus adiposus eines jeden dieser Thiere zeigte sich in Rücksicht auf die procentische Zusammensetzung kein erheblicher Unterschied, aber das letztere war immer ein wenig leichter schmelzbar als das erstere.

Die 4 Fette der zweiten Gruppe gaben bei der Analyse die folgenden Procente ihrer Grundstoffe:

	1		2	3	4	
	a	b			a	b
Kohlenstoff	76,66	76,60	76,56	77,07	76,44	76,80
Wasserstoff	12,01	12,09	11,90	11,69	11,94	11,94
Sauerstoff	11,33	11,31	11,44	11,24	11,62	11,26

Das unter 1 angeführte Resultat betrifft *Hundsfett*, und zwar a das vom Panniculus adiposus, welches rein weiss war, bei +40° schmolz und bei +26° wieder erstarrte, und b das aus fetthaltigen Geweben und Därmen mit Aether ausgezogene, welches bei +40° schmolz und bei gewöhnlicher Temperatur halb flüssig war.

Das mit 2 überschriebene Resultat gab *Katzenfett*, welches halb flüssig war und bei +38° schmolz.

Das unter 3 aufgestellte Resultat lieferte das sogenannte *Kammfett* aus dem Halse des Pferdes, welches bekanntlich flüssig ist und bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig wenig festes Fett absondert.

Das unter 4 angegebene Resultat gab das *Menschenfett* und zwar a das von den Nieren, welches gelblich gefärbt war, bei +41° schmolz und dann erst beim Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur zu einer weichen Masse erstarrte, und b) das vom Panniculus adiposus, welches ebenfalls gelblich gefärbt war und bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig festes Fett absetzte.

Ein Blick auf die Zahlen in der Uebersicht lehrt, dass auch für die Fette vom Hund, Katze und Menschen die Formel $C^{106}H^{198}O^{12}$ als der Ausdruck ihrer elementaren Zusammensetzung angenommen werden kann, dass aber das Kammfett nicht ganz unwesentlich davon abweicht.

Das endlich noch in derselben Art untersuchte Fett aus der Kuhmilch war von Käse etc. sorgfältig befreites

Butterfett, welches farblos war und bei +37° zu einem völlig klaren und schwach gelblichen Liquidum schmolz. Bei der Analyse gab es nach Procenten:

Kohlenstoff	75,63
Wasserstoff	11,87
Sauerstoff	12,50

Es besitzt also einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und einen grösseren Gehalt an Sauerstoff wie alle vorhergehenden Fette. Die Kenntniss der einzelnen Fette, welche in diesen Fettmassen mit einander gemengt vorkommen, verdanken wir bekanntlich insbesondere Chevreul und in neuester Zeit Heintz, welcher Letztere seine derartigen eben so mühevollen als verdienstlichen Forschungen mit der im „Jahresberichte für 1855 S. 133" nachgewiesenen Uebersicht der erzielten schönen Resultate leider ganz abgeschlossen zu haben scheint. — Die

Ausziehung der Fette und fetten Oele mit Schwefelkohlenstoff, wie sie schon vor mehreren Jahren zur vortheilhaften Gewinnung officineller Fette, wie z. B. des Crotonöls (Jahresb. für 1856 S. 153), der Lorbeerbutter (das. S. 154), des Muskatbalsams (Jahresb. für 1863 S. 38) etc. sehr empfohlen wurde, aber ungeachtet der grösseren Ausbeute doch wegen einer mehr oder weniger anderen Beschaffenheit der Producte und anderer Uebelstände bei der Operation in die eigentliche Pharmacie mit Recht keinen besonderen Eingang gefunden hat, konnte natürlich nicht verfehlen, zur Fabrikation gewisser fetten Oele im Grossen erprobt zu werden. Inzwischen sind, wie wir in dem „Polyt. Centralblatt 1867 S. 954" lesen, die ersten Versuche dazu von Kurz und von Seiffert mit Rüböl dadurch nicht recht gelungen, dass die Oelkuchen einen üblen Geruch behielten und die Landwirthe sie nicht kauften, der dann zwar bei den Versuchen von Hofmann und Gottschaldt zwar beseitigt worden sey, aber dazu zu viele Kosten veranlasst habe. Dagegen scheint die Fabrikation des Rüböls in der Fabrik von Heyl in Moabit bei Berlin (Annal. für die Landwirthschaft in den Preuss. Staaten 1866 Nr. 14) so vollkommen geglückt und rentabel zu seyn, dass derselbe sie nicht allein fortwährend im grossen Maasstabe betreibt, so dass täglich 50 Centner Rüböl erzielt werden, sondern dass er auch noch eine Fabrik im Holsteinischen von einem Umfange zu errichten angefangen hat, dass darin (Polyt. Centralblatt für 1867 S. 1152) täglich 20000 Pfund Rübsamen bearbeitet werden können. Das erzielte Oel soll so rein und gut seyn, dass es zum Schmieren der Maschinen am geeignetsten ist. Nach Vohl

(Deutsche Industrie-Zeitung 1866 S. 494) hat diese Ausziehungsweise 3 Fehler, nämlich 1) dass man den Schwefelkohlenstoff bei der Operation nur schwierig gegen eine Zersetzung und Ausscheidung von Schwefel schützen könne und dieser Schwefel sich dem Oel beimische; 2) dass der Schwefelkohlenstoff aus dem Samen auch einen klebrigen und harzigen Körper mit ausziehe und in das Oel bringe, und 3) dass die Presskuchen einen üblen Geruch behielten. Diese Uebelstände sollen, wie er ermittelt hat, ganz vermieden werden, wenn man anstatt des Schwefelkohlenstoffs dazu ein sogenanntes

Canadaöl anwendet, welches einen aus dem nordamerikanischen Petroleum dargestellten Kohlenwasserstoff betrifft, der bei +60° siedet und 0,65 bis 0,70 spec. Gewicht hat. Es empfiehlt sich zum Ausziehen der Oele aus vegetabilischen Substanzen dadurch, dass es angenehm ätherisch riecht, dass es die Fette und fetten Oele in grosser Menge löst, und dass es auf veränderte Fette, so wie auf Harze etc. kaum lösend wirkt.

Wegen der Einzelheiten kann ich hier nur auf die citirten Abhandlungen verweisen.

Entfärbung der fetten Oele. Zu diesem Endzweck schüttelt Berlandt (Archiv der Pharmac. CLXXX, 226) allemal 960 Theile eines gefärbten fetten Oels mit der Auflösung von 3 Theilen übermangansaurem Kali in 120 Theilen Wasser einige Minuten lang kräftig durch einander, lässt es darauf einige Stunden lang ruhig stehen und filtrirt es nun nach Entfernung der wässrigen Flüssigkeit. Ein rother Leberthran z. B. erschien nach dieser Behandlung nur noch strohgelb.

Oleum Ricini. Das *Ricinusöl* macht, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 159) gefunden hat, in seinem Verhalten gegen Petroleumäther (Jahresb. für 1864 S. 122) und gegen Benzin eine wichtige Ausnahme von anderen fetten Oelen, indem sich nämlich diese darin leicht und klar auflösen, nehmen jene beiden Kohlenwasserstoffe aus dem Ricinusöl nur 4 bis 6 Procent auf, während anderseits das Ricinusöl eine gewisse Menge von den Kohlenwasserstoffen auflöst. Denn als er 1 Volum Ricinusöl mit 3 Volum Petroleumäther gehörig durchgeschüttelt hatte, betrug das dann in der Ruhe wieder abgesetzte Oel 1½ Volum, und als er 2 Volum Ricinusöl mit 6 Volumen Benzin gut durchgeschüttelt hatte, betrug das dann in der Ruhe wieder abgesetzte Oel sogar 3¾ Volum, in Folge dessen also das Benzin noch reichlicher von dem Ricinusöl aufgelöst wird als der Petroleumäther.

Behält man diese Raumtheile bei und äquilibrirt dabei die Menge des Ricinusöls, welche anderseits von den beiden Kohlenwasserstoffen aufgelöst wird, so sieht man leicht ein, wie auf Hager's Erfahrung eine vortreffliche Prüfung des Ricinusöls auf eine Verfälschung mit anderen fetten Oelen selbst quantitativ gegründet werden kann, indem das Volum des Ricinusöls nach dem Durchschütteln mit jenen beiden Kohlenwasserstoffen um so mehr verrin-

gert auftreten wird, je bedeutender die Verfälschung, worauf Hager jedoch nur kurz hinweist.

Oleum jecoris Aselli. Ueber eine gewiss beachtenswerthe Sorte von Leberthran aus Norwegen hat Schroff (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 80) einige Nachrichten mitgetheilt, welche er mit einer Probe des Thrans begleitet vom Dr. med. Övre in Norwegen einzuziehen Gelegenheit gehabt hatte.

Dieser Thran wird ausschliesslich nur aus der Leber von Gadus Morrhua mit besonderer Sorgfalt bereitet, indem man nur gesunde Lebern auswählt, dieselben sofort nach dem Herausnehmen aus den Thieren reinigt, auswäscht, in einem grossen, verschlossenen und in ein Wasserbad eingesenkten Kessel einer mässigen Wärme aussetzt, das dann binnen 6 bis 8 Stunden ausfliessende Oel in neue reine Tonnen füllt und in den Handel bringt (diese Angaben stimmen sehr gut mit denen überein, welche im vorigen Jahresberichte S. 310 nach Soubeiran mitgetheilt worden sind). Nach Dr. Övre sind bei der Zubereitung des Thrans die Producenten zur sorgfältigen Ueberwachung derselben meist persönlich zugegen, und soll dieses z. B. mit St. Ibenfeldt in Aalesund immer der Fall seyn, von dem auch die Probe des Thrans herrührte, welchen Dr. Övre mit der Bezeichnung „*Leberthran des St Ibenfeldt in Aalesund*“ an Schroff eingesandt hatte. Wir können diesen Thran daher

Aalesunder Leberthran nennen, weil er nur zu Aalesund mit der angeführten Sorgfalt bereitet wird, während man dabei in den nördlicheren Theilen von Norwegen (Lofoden, Finnmarken etc.) noch wie früher verfährt (mithin die Lebern von mehreren Gadus-Arten unregelmässig mit einander verwendet, die guten Lebern nicht so von schlechten befreit, bei der Gewinnung eine Fäulniss der Lebermasse eintritt, nicht die nöthige Reinlichkeit handhabt etc.) und den erzielten Thran hauptsächlich nach Bergen, in dessen Nähe nur die reichen Häringsfischereien betrieben werden, bringt, wo er aufgekauft und von wo er in den Handel gebracht wird, in Folge dessen der sogenannte *Berger Leberthran* auch eine andere Herkunft hat, wie sein Handelsname ausweist.

Der Aalesunder Leberthran wird theils nach Hamburg (von wo man ihn vielleicht als Berger Leberthran weiter verbreitet) und theils direct nach London, Paris, Berlin etc. versandt, und er erfreut sich bereits einer so ausgedehnten Anwendung, dass von dem Producenten St. Ibenfeldt z. B. schon gegen 100 Tonnen dieses Thrans nach Berlin, wo er zuerst durch eine Empfehlung von Virchow in Aufnahme gekommen ist, geliefert worden sind.

Nach Schroff lässt dieser Aalesunder Leberthran in Rücksicht auf Klarheit, Durchsichtigkeit, Reinheit der Farbe, Geruch und Geschmack nichts zu wünschen übrig, und erklären ihn Ulex und Strecker nach den damit vorgenommenen chemischen Prüfungen für rein, unverfälscht und überhaupt für ganz vorzüglich, so wie er sich auch bei mehreren anderseitigen chemischen Prü-

fungen und therapeutischen Versuchen als mit den wirksamen Bestandtheilen des besten Leberthrans gehörig ausgestattet und ausgezeichnet wirksam erwiesen hat. Dem neufoundländischen Leberthran, dem sogenannten *Cod-liver-oil*, ist er insbesondere deswegen vorzuziehen, weil er nicht mit Bleichmitteln behandelt worden ist, welche wesentliche Bestandtheile daraus entfernen und nachtheilige und selbst schädliche Körper hineinbringen können.

Der allgemeinen Anwendung des Aalesunder Leberthran steht nur der etwa um 50 Proc. höhere Preis etwas im Wege, so dass er sich hauptsächlich nur für bemittelte Patienten eignet, welche lieber etwas mehr bezahlen, als den unangenehmen Geruch und Geschmack des sogenannten Berger Leberthrans ertragen (vgl. den folgenden Artikel von Hirschberg).

Aus dem dem Königl. Preuss. Ministerio für landwirthschaftliche Angelegenheiten erstatteten Bericht über die Fischerei-Ausstellung in Boulogne 1866 theilt ferner Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 50) einige Angaben über den Leberthran aus Norwegen und aus Frankreich mit.

Aus *Norwegen* war der Leberthran von Dorsch, Hai und Rochen in allen Farben vom reinsten wasserhellen bis zum tiefbraunen vertreten, und schienen die besten Sorten von Dewald in Aalesund (s. den vorhergehenden Artikel), von Lundgren in Drontheim, Knudson in Christiansund und Müller in Christiania herzurühren.

Nun gibt Hirschberg an, dass wohlbekannte Techniker in Berlin gerade die hellsten und dadurch dem Auge wohlgefälligen Leberthrane für verdächtig erklärten, und dass dieselben die weit verbreitete Meinung, dass mit solchen Thranen eine arge Täuschung geübt werde, für wohl begründet hielten und glaubten, dass denselben andere Substanzen zugesetzt würden, wie der Thran in den Lebern enthalte. Diese Meinung sollen jene Techniker nicht auf eine chemische Untersuchung, sondern auf die immerhin auffällige Erscheinung stützen, dass diese Thrane nahe beim Gefrierpunkte feste Conglomerate ausscheiden und unter 0° selbst ganz dadurch erstarren, während reiner dunkel gefärbter Berger Leberthran selbst mehrere Grade unter 0° durchsichtig und flüssig bleibe, woraus sie folgern, dass der helle Leberthran Substanzen (starre Fette) enthalte, welche zum Ausschmelzen eine höhere Temperatur bedürften, wie das Fett der Dorschleber erfordere, indem dieses gleich flüssig bleibe, ob man es im Sonnenschein auslaufen lasse, oder ob man es durch Kochen mit Wasser oder Wasserdämpfen gewinne.

Hirschberg hält es daher für wichtig, diese Meinung durch Versuche völlig aufzuklären, nicht bloss wegen der norwegischen Fabrikanten, denen an einer Beseitigung eines solchen Vorurtheils viel gelegen seyn müsse, sondern auch wegen der an der Ostsee in erfreulicher Weise zunehmenden Producenten, denen es darum zu thun seyn müsse, Concurrenten aus dem Felde zu schlagen, die mit dem äusseren Schein zu täuschen suchten.

Gerade eine aus Aalesund herrührende und von Boulogne mitgebrachte Flasche zeigte die vorhin angeführte auffällige Erscheinung.

Die aus *Frankreich* eingesandten Leberthranproben waren trübe und im äusseren Ansehen mit denen aus Norwegen gar nicht zu vergleichen.

Axungia Porci. Ein *Schweineschmalz* des Lyoner Handels fand Vidal (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIII, 559) mit 5 Proc. einfach kohlensaurem Natron verfälscht, offenbar hineinagitirt, um demselben eine schönere weisse Farbe und eine gute Consistenz zu ertheilen. Diese Beimischung schied sich nach dem Schmelzen daraus ab und konnte dann in dem Absatz leicht erkannt werden. Einfacher und zweckmässiger dürfte es aber wohl seyn, das Fett in heissem Alkohol zu lösen und damit auch das zurückbleibende Natronsalz so lange zu waschen, bis man es rein vor sich hat. Vidal bemerkt, dass man eine Vermischung der Fette zum Schmieren der Maschinen auf Eisenbahnen mit kohlensaurem Natron wohl sehr zweckmässig gefunden habe, dass aber ein damit vermischtes Fett niemals zu medicinischen Salben etc. verwandt werden dürfe, worin er unläugbar richtig urtheilt.

Butyrum. Bekanntlich ist eine schön gelbe *Butter* nicht immer natürlich, sondern gefärbt in Deutschland und Frankreich häufig eben so unschädlich als appetitlich mit rothen Möhren, aber auch eben so unappetitlich und nachtheilig mit Orlean und Chromgelb (Jahresb. für 1863 S. 156). Hirschberg (Archiv der Pharmacie CLXXXI, 49) berichtet nun, dass dieses Färben in der Normandie auch mit den gelben Blüthen der Calendula arvensis geschehe, welche Synanthere zu diesem Endzweck auf Feldern selbst dazu gebaut werde, auf denen dieselbe wegen ihrer sehr verästeten Ausbreitung nicht dicht gepflanzt zu werden brauche, und dass man aus den von July bis Mitte September abgepflückten Blüthen eine, *Merliton* genannte Masse bereite, um dieselbe zu dem Färben stets vorräthig zu haben, und zwar auf die Weise, dass man sie in steinernen Töpfen (ähnlich wie Rosenblätter) mit Kochsalz wiederholt und so übereinander schichtet, dass die Blüthen allemal eine 6 Zoll dicke und das Kochsalz nur eine dünne Schicht bildet. Die dann entstehende Farbenmasse (Merliton) wird um so höher geschätzt, je älter dieselbe, so dass man für 2 Pfund davon nach 1 Jahr $2^1/_4$, nach 2 Jahren 3 und nach 5 Jahren 10 Franken bezahlt. Zum Färben von 50 Liter Rahm (oder 50 Pfund Butter) wendet man 25 Grammen Merliton an, rührt sanft damit durch, seihet den Rahm ab und macht die Butter auf gewöhnliche Weise fertig.

Cera apiaria. Ueber die Prüfung des *Bienenwachses* auf die seit einigen Jahren so häufig vorkommende Verfälschung mit Paraffin (Jahresb. für 1866 S. 320) hat Wagner (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 281) eine Reihe von Versuchen angestellt und dabei gefunden, dass Wachs und Paraffin ein hinreichend verschiedenes specifisches Gewicht besitzen, um darauf eine „hydrosta-

tische Prüfungsweise" gründen zu können, d. h. aus dem gefundenen specifischen Gewicht eines vorliegenden Wachses nicht allein die Verfälschung desselben mit Paraffin, sondern auch die Quantität des letzteren in dem Wachse abzuleiten. Dazu war es natürlich zunächst erforderlich, die specifischen Gewichte von unverfälschtem Wachs und von Paraffin genau festzustellen. Zwei Proben *gelben* Wachses zeigten 0,968 und 0,965 und 3 Sorten *weissen* Wachses 0,966, 0,968 und 0,969 specif. Gewicht, während dagegen die aus verschiedenen Materialien gewonnenen Paraffinarten nur ein specif. Gewicht von 0,853 bis 0,877 hatten. Zu den Ermittelungen der specif. Gewichte von Gemischen derselben verwandte er dann ein Wachs von 0,969, und ein Paraffin von 0,871 spec. Gewicht, und dabei erhielt er Resultate, welche (offenbar in Folge einer Ausdehnung) um ein Geringes kleiner waren, als die durch Differenz-Rechnung gefundenen. Es hatte nämlich ein Gemisch von

	Spec. Gew.	Berechnet
25 Th. Wachs +75 Th. Paraffin	0,893	0,895
50 „ „ +50 „ „	0,920	0,925
75 „ „ +25 „ „	0,942	0,945
80 „ „ +20 „ „	0,948	0,949

Reines Bienenwachs muss in Alkohol von 0,961 specif. Gewicht (welcher 27,27 Gewichtsprocente Weingeist enthält) untersinken, schwimmt es darauf, so ist eine Verfälschung desselben mit Paraffin zu vermuthen, die man dann durch Bestimmung des spec. Gewichts und Berechnung nach obiger Tabelle auf Quantität weiter verfolgt. — Dagegen kann eine Versetzung der

Stearinsäure mit Paraffin, wie sie in Stearinkerzenfabriken bis zu 20 Procent geschieht, nicht wohl durch das specif. Gewicht ermittelt werden. Die durch Verseifung des Talgs mit Kalk erzielte Stearinsäure besitzt allerdings ein specif. Gewicht von 0,954 bis 0,962, was dem des Wachses nahe kommt und gleichwie bei diesem angewandt werden könnte, aber gegenwärtig wird die Stearinsäure fast allgemein nicht mehr durch Kalk, sondern durch Schwefelsäure aus dem Talg abgeschieden und dann destillirt, und eine so dargestellte Stearinsäure hat nur 0,892 spec. Gewicht, was dem des Paraffins zu nahe steht. Eine solche Prüfung hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Will man dagegen umgekehrt erfahren, ob Paraffin mit Stearin verfälscht ist, so braucht man dasselbe nur in heissem Alkohol zu lösen und die Lösung mit Bleizucker zu versetzen, wodurch die Stearinsäure gefällt wird, aber nicht das Paraffin.

b. *Einatomige Alkohole.* Von den zahlreichen Verhandlungen über diese eben so ausgedehnte als wichtige Klasse von Körpern dürfte die Mittheilung der folgenden hier genügen.

Hefe. Ueber die Hefe sind von Bail (Journ. für pract. Ch. CI, 47) neue Untersuchungen angestellt und deren Ergebnisse mitgetheilt worden, welche wiederum den Satz bestätigen, dass die Gährung durch die Vegetation von Pilzzellen herbeigeführt wird. Das Speciellere darüber muss in der Abhandlung nachgelesen wer-

den, und bemerken will ich hier nur, dass er dabei seine im Jahr 1860 gemachte Beobachtung, zu Folge welcher die Weinhefe hauptsächlich das Keimungsproduct von dem überall auf Weintrauben lebenden *Botrytis acinorum* Pers. betreffe, wiederum bestätigt fand, und dass er De Bary's Annahme, zufolge welcher die Hefepilze Organismen sui generis seyn sollten, dadurch widerlegt, dass er verschiedene Pilzformen (Gliederhefe, Kopfschimmel oder Mucor und Penicillium glaucum) auf Würze säete, und durch sie alle die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure hervorgerufen wurde.

Wie ferner die Hefepilze in einer Hefe unter einem Mikroskope recht schön auftreten, die Güte derselben aber doch nicht genügend ausweisen können, sondern der Gehalt an Stickstoff zur Beurtheilung derselben allein maassgebend sey, glaubt Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 378) durch die Elementar-Analyse zweier Proben von Presshefe beweisen zu können, indem er darin fand:

	(a)	(b)	
Kohlenstoff	44,76	43,53	Proc.
Wasserstoff	5,86	8,21	"
Stickstoff	9,34	4,09	"
Sauerstoff	36,08	36,48	"
Schwefel	0,02	Spuren	"
Phosphor	Spuren	0,00	"
Kali	Spuren	0,02	"
Natron	0,00	0,01	"
Kalkerde	Spuren	Spuren	"
Talkerde	0,00	Spuren	"
Wasser	3,94	7,56	"

Die unter b aufgeführte Probe, welche für theures Geld ausgeboten worden war, enthielt also nicht halb so viel Stickstoff, wie die Probe a, welche eine künstliche Presshefe war.

Werner räth daher, dass man bei gerichtlichen Prüfungen der Hefe auf mikroskopische Untersuchungen keinen zu grossen Werth legen möge. Aus seinen Resultaten folgert er ferner, dass die Hefe des Handels dem Kaufwerth nicht immer entspreche, und dass die Recepte zur Anfertigung derselben in den meisten Fällen nur den Zweck erfüllten, den Verkäufer auf eine leichte und angenehme Weise zu bereichern.

Ueber die Hefe sind ferner von Lermer (Dingl. Polyt. Journ. CLXXXI, 223) sehr interessante und an die von Hallier (Jahresb. für 1866 S. 20 und 22) sich anschliessende Beobachtungen mitgetheilt worden. Bis einmal darüber alle Bedenken beseitigt und positive Resultate erzielt worden sind, verweise ich noch auf die Abhandlung.

Wegen des Einflusses vom Phenyl-Alkohol auf Gährungen werde ich weiter unten bei diesem Alkohol eine interessante Schrift nachweisen.

1. *Aethyl-Alkohol*. Um den Weingeist auf *Fuselöle* zu prüfen und dadurch den Ursprung desselben zu erfahren, wird aus dem „Hamburger Gewerbeblatt" in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1867 S. 285" ein Verfahren mitgetheilt, welches eben so einfach ausführbar als brauchbar zu seyn scheint. Man soll nämlich den Spiritus mit seiner gleichen Volummenge Aether (der aber selbst rein und frei von riechenden Beimischungen seyn muss) vermischen, dann ein ebenfalls gleiches Volum Wasser damit durchschütteln und nun ruhig stellen. Der Aether, welcher sich dann oben auf wieder abscheidet, soll nun die Fuselöle enthalten und beim freiwilligen Verdunsten zurücklassen, so dass man sie darauf durch ihren verschiedenen Geruch erkennen und unterscheiden kann. Die Fuselöle in den verschiedenen weingeisthaltigen Flüssigkeiten sind bekanntlich so ungleich, dass man durch deren Geruch wohl im Stande ist zu unterscheiden, ob sie von Spiritus aus Roggen oder aus Kartoffeln, ob sie von Rum, Arrac, Cognac etc. herrühren.

Vinum. Zur Prüfung des *Weins* auf einen Zusatz von *Alaun* geben G. Giuseppe & F. Sestini (Zeitschr. für analyt. Ch. VI, 178) ein Verfahren an, welches alle bisherigen Vorschläge dazu übertreffen und ein sicheres Resultat liefern soll:

Der Wein wird verdunstet, der Rückstand zur Zerstörung organischer Körper calcinirt, dann in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, filtrirt, das Filtrat mit Kalihydrat im Ueberschuss versetzt, damit gekocht, die dabei sich ausscheidenden und ungelöst bleibenden phosphorsauren Erden und Eisenoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salmiak versetzt, wodurch die anfangs zwar mit gefällte aber von dem überschüssigen Kali wieder aufgelöste Thonerde niedergeschlagen wird, so dass man sie dann durch Reactionen und durch Wägung feststellen und bestimmen kann, um sie endlich auf Alaun zu berechnen.

Um ferner *Rothwein* auf eine künstliche Färbung, namentlich mit einem Auszuge von Campechen- und Brasilienholz zu prüfen, geben dieselben Chemiker an, dass der Wein dadurch immer einen widerlichen Geschmack und einen Stich in's Gelbliche bekomme, wodurch der Betrug schon sogleich erkannt werden könne. Die von verschiedenen Chemikern angegebenen Reactionen mit Bleiessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien, Gerbsäure und Leim können dagegen nach Romei & Sestini eine solche Färbung nicht entscheidend ausweisen. Das beste Mittel besteht nach denselben jedoch darin, dass man etwa 1/2 Liter des der Färbung verdächtigen Weins der Dialyse unterwirft: von einem natürlichen Rothwein soll nämlich das dem Dialysator aussen umgebende Wasser nach einigen Stunden eine *rosenrothe* Farbe bekommen, dagegen eine *gelbe* Färbung, wenn der Wein mit Campechen- oder Brasilienholz gefärbt war. Ausserdem wird die äussere Flüssigkeit nach beendigter Dialyse von *reinem* Wein durch Schwefelsäure violett roth und durch Bleiessig dunkelbläulichgrau, von mit *Campechenholz gefärbtem* Wein dagegen durch Schwefelsäure nur schwach rosen-

farbig und durch Bleiessig dunkelblau, und von mit *Brasilienholz gefärbtem* Wein durch Schwefelsäure schwach rosenfarbig und durch Bleiessig weinroth gefärbt.

Spiritus nitrico-aethereus. Die zahlreichen Bereitungsmethoden dieser noch immer allgemein beliebten Arzneiform sind von Redwood (Pharm. Journ. and Transact. VIII, 508) einer Prüfung und Beurtheilung unterworfen worden, und er glaubt bei seinen Versuchen darüber ein sie alle übertreffendes Verfahren gefunden zu haben, welchem die Bildung des *salpetrigsauren Aethyloxyds* nach Kopp's Vorschrift (Revue scientif. XXVII, 273) durch Behandeln gleicher Volumen Weingeist und Salpetersäure mit Kupferdrehspänen zu Grunde liegt. Er empfiehlt daher seine Methode nicht bloss, weil sie leicht und vortheilhaft ausführbar sey, sondern weil man es bei ihr in der Gewalt habe, die Lösung vom bestimmten Gehalt an salpetrigsauren Aethyloxyd und ohne alle anderweitigen Derivate von Alkohol (Aldehyd, essigsaures Aethyloxyd etc.) hervorzubringen. An uns tritt aber dabei die Frage heran: dürfen wir das Präparat ohne Aldehyd und Essigäther, welche Feldmann (Jahresb. für 1860 S. 185) nach herkömmlichen und gesetzlichen Vorschriften bereitet wenigstens als wesentlich darin nachgewiesen hat, darstellen und dispensiren? Ich glaube nicht. Inzwischen will ich das Verfahren mittheilen, weil man danach vielleicht einfach und vortheilhaft eine bestimmte Lösung von salpetrigsaurem Aethyloxyd in Weingeist würde darstellen können, um dieselbe dann mit den erforderlichen Mengen von für sich bereitetem Aldehyd und Essigäther zu vermischen, welche Feldmann darin festgestellt hat. Man hat dazu nöthig:

3	Gewichtstheile	Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.
2	„	Schwefelsäure von 1,843 „ „
60	„	rectificirten Spiritus
2	„	feinen Kupferdraht.

Die 2 Theile Schwefelsäure werden zunächst mit $^1/_3$ (20 Theilen) des Weingeistes vermischt und nun $^5/_6$ ($2^1/_2$ Theilen) der Salpetersäure dazu gesetzt. Dieses Gemisch wird in eine Retorte oder Kolben, nachdem vorher der Kupferdraht eingelegt und ein Thermometer darin angebracht worden ist, gegossen, das Destillationsgefäss mit einer guten Kühlgeräthschaft und einer mit eiskaltem Wasser umgebenen Vorlage in Verbindung gebracht, die Destillation bei $+76^\circ,67$ begonnen und auf $+79^\circ,44$, aber nie über $+82^\circ,22$ steigend, fortgesetzt, bis 12 Gewichtstheile übergegangen sind. Nach völligem Erkalten wird dem Rückstande das zurückbehaltene $^1/_6$ der Salpetersäure zugesetzt und die Destillation eben so, wie vorher, fortgesetzt, bis sich das gesammte Destillat auf 15 Theile vermehrt hat. Werden diese 15 Theile nun mit den zurückbehaltenen $^2/_3$ des Weingeistes vermischt, so ist Redwood's Spiritus nitricoaethereus fertig.

Dieses Präparat enthält nach der Prüfung desselben 10 Proc. salpetrigsaures Aethyloxyd, hat 0,845 spec. Gewicht, und besitzt im

Uebrigen alle die von der neuen Britishen Pharmacopoe geforderten Eigenschaften.

Soll dasselbe nun für uns die von Feldmann ermittelte Beschaffenheit bekommen, so wäre es noch mit so viel Essigäther und Weingeist zu versetzen, dass darin das salpetrigsaure Aethyloxyd 8 und der Essigäther 2 Procent beträgt, vollständig aber erst, wenn man auch noch kleine Mengen von Aldehyd und Ameisenäther dazusetzen würde.

Redwood beschreibt auch ganz speciell die Phänomene, welche bei der Bereitung seines Präparats auftreten: Bei etwa +65°,1 sieht man schon zahlreiche Gasblasen von der Oberfläche des Kupfers sich entwickeln, die sich aber dann noch bis zu +76°,67 sehr vermehren, und bei dieser Temperatur beginnt die Bildung des salpetrigsauren Aethyloxyds, sowie die Grünfärbung der Flüssigkeit durch sich auflösendes Kupfer, die Temperatur steigt rasch auf +79°,44, und bleibt bei richtiger Erwärmung auch stationair, während die Destillation rasch und regelmässig von Statten geht. Nun erhebt sich über der Flüssigkeit in der Retorte ein ½ Zoll dicker Schaum und in dem Raum darüber ein gelber Dampf, dessen Farbe aber nur von salpetrigsaurem Aethyloxyd (nicht von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$) herrührt. Wenn dann bei derselben Temperatur (79—80°) die Reaction der Materialien auf einander in der Retorte nachgelassen und damit (nach Abdestillation von 12 Theilen) die Destillation sich wesentlich verlangsamt hat, so ist zwar noch Alkohol vorhanden, aber es sind die ⅚ der Salpetersäure ausschliesslich zur Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd verbraucht, so dass, wenn man nun das noch übrige ⅙ der Salpetersäure zusetzt, derselbe Process wieder vor sich geht, bis man 15 Theile Destillat erzielt hat.

Zu einem ähnlichen, aber viele andere Derivate von Weingeist enthaltenden Präparate im Grossen hat Stinde (Hamburg. Gewerbeblatt 1867) eine Vorschrift gegeben, worauf ich hier um so mehr hinweisen muss, als dasselbe nur für den Handel (zum Aromatisiren der Brantweine etc.) bestimmt ist.

Aether aceticus Wiewohl die Bereitung und Prüfung des *Essigäthers* durch die Arbeiten insbesondere von Becker, Feldhaus und Frederking (Jahresb. für 1853 S. 121; für 1862 S. 183 u. für 1864 S. 219) als abgeschlossen angesehen werden konnte, so glaubt Grosschopff (Archiv der Pharm. CLXXVIII, 212) doch noch eine erprobte vortheilhafte Bereitungsweise so grosser Mengen von diesem Aether, bei denen Glasretorten und Glaskolben nicht ausreichen, mittheilen zu sollen.

Zunächst wird das essigsaure Natron, als welches das käufliche Rothsalz benutzt werden kann, wenn man sich durch Prüfungen überzeugt hat, dass es mit keinen fremden Salzen verfälscht ist, durch endliches Schmelzen völlig entwässert, nach dem Erstarren noch warm gepulvert, durch ein Sieb geschlagen und in eine kupferne Destillirblase, die mit einem Rührer und einer Oeffnung zum Nachfüllen versehen ist, geschüttet und dieselbe dann zugeschro-

ben. Auf 40 Pfund des hineingeschütteten trocknen Salzes giesst man dann eine erkaltete Mischung von 46 Pfund englischer Schwefelsäure von 1,840 spec. Gewicht (hat sie dieses nicht, so muss sie mit Nordhäuser Schwefelsäure dazu verstärkt werden) und von 37 Pfund durchaus fuselfreien 95procentigen Alkohols durch die erwähnte Oeffnung im dünnen Strahl (damit keine zu starke Erhitzung erfolge) hinzu, verschliesst die Oeffnung, setzt den Rührer in Bewegung und destillirt unter fortwährendem Rühren mittelst Dampf, so lange noch Flüssigkeit übergeht, die nach Essigäther riecht. Wird die Blase dann sogleich mit Wasser von dem sauren schwefelsauren Natron befreit, so leidet sie bei dieser Benutzung keinen Schaden.

Von den erwähnten Materialien erhält man 55 bis 56 Pfund rohen Essigäther, der beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser 30 Procent daran abgibt. Man vertheilt ihn in Flaschen so, dass diese nur zu $^{2}/_{3}$ damit angefüllt werden, setzt $^{1}/_{4}$ Volum Wasser hinzu, schüttet etwas kohlensaures Kali hinein, schüttelt einige Male kräftig durch, lässt den Aether sich abscheiden, nimmt ihn von der wässrigen Flüssigkeit ab, schüttelt ihn wieder mit $^{1}/_{4}$ Volum Wasser und einem Zusatz von Kochsalz. Der dann wieder abgenommene Aether wird mit geschmolzenem und zerstossenem Chlorcalcium versetzt, damit durchgeschüttelt und bis zum folgenden Tage darüber stehen gelassen. Wird er dann abgegossen und mit etwas Magnesia rectificirt, so erhält man 36 bis 37 Pfund eines Essigäthers, der an ein ein gleiches Volum Wasser 10 Procent abgibt und frei von jedem Beigeruch ist.

Die Waschwasser liefern beim Destilliren noch 8 bis 9 Pfund eines Essigäthers, der 45 Proc. an Wasser abgibt, und der, wenn er nicht anderweitig zu verwenden ist, in ähnlicher Weise, wie oben, von Alkohol und Wasser befreit werden kann.

Jodetum aethylicum. Die Bereitung des *Aethyljodürs* empfiehlt Wanklyn (Polyt. Centralblatt 1867 S. 675) auf die einfache Weise auszuführen, dass man wasserfreien Aethyl-Alkohol in einem Destillationsapparate mit einer angemessenen Menge (einem gleichen Atomgewichte oder ein wenig mehr) von Jodkalium vermischt, nun entwässertes Salzsäuregas in hinreichender Quantität hineinleitet, dann das Ganze destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt, wodurch sich nun das Aethyljodür ausscheidet, was man in gewöhnlicher Art sammelt und reinigt. — Wendet man anstatt Aethyl-Alkohol den

2. *Methyl-Alkohol* an und verfährt man übrigens damit in gleicher Weise, so erhält man

Jodetum methylicum. Diese Darstellung beider Jodide erscheint leichter und angenehmer ausführbar zu seyn, wie nach allen bisherigen Methoden.

Chloroformum. In Folge einer mit dem Tode verlaufenen Chloroformirung eines 27jährigen kräftigen Arbeiters und der darüber von Dr. Hueter aufgeworfenen Frage: ob eine ungeschickte

Anwendung des Chloroforms, oder ob eine fehlerhafte Beschaffenheit des dazu einige Tage vorher aus der Apotheke der Königlichen Charité zu Berlin in einem schwarzen Glase bezogenen Chloroforms die Schuld trage? bekam Dr. Martins (Archiv der Pharm. CLXXIX, 255) das Chloroform zur chemischen Prüfung, welche auswies, dass dasselbe keineswegs rein war, so dass man geneigt wurde, die verderbliche Wirkung den fremden Beimischungen zuzuschreiben.

Das betreffende Chloroform roch nämlich stark nach Chlorkohlenstoff und Phosgengas, enthielt aber weder freies Chlor noch freie Salzsäure. Bei der Siede-Temperatur des reinen Chloroforms, $+62°$, destillirte etwa nur $1/3$ davon ab, dann stieg das Thermometer darin rasch auf $+70°$ etc., und selbst bei $+80°$ war noch ein kleiner Rückstand in der Retorte. Eine speciellere Verfolgung der hierdurch offenbar erkannten fremden Einmischungen von höherem Siedepunkte scheint nicht ausgeführt zu seyn, indem nur noch hinzugefügt wird, dass das Chloroform aus einem unreinen Alkohol bereitet worden zu seyn scheine, und dass dasselbe offenbar feuerbeständigere höher gechlorte Verbindungen enthalte, über welche noch keine eingehende Untersuchungen wegen ihrer physiologischen Wirkungen vorlägen.

Eben so hat Dr. Bartscher (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 256) im Marien-Hospital zu Osnabrück schlechte Chloroformirungen beobachtet, die er einer freiwilligen Zersetzung des angewandten Chloroforms zuschreibt, in Folge welcher in demselben ein Gehalt an Salzsäure, Alkohol (der aber doch wohl nur schon vor der Zersetzung darin gewesen seyn dürfte, Ref.) und Aethylenchlorid $= C^4H^2Cl^2$ (?) darin hätte nachgewiesen werden können. Daher fordert er, dass das Chloroform jedes Mal vor der Anwendung geprüft und event. rectificirt werden müsse, und dass das Chloroform in dunklen Gläsern und an einem dunklen Orte aufbewahrt werden müsse, weil es selbst im zerstreuten Tageslichte eine chemische Veränderung erfahre und die dadurch entstandenen Producte bei Chloroformirungen gefährlich werden könnten.

Nachdem ferner wiederholte Beobachtungen und Erfahrungen in einigen Apotheken des Regierungsbezirks Erfurt ergeben hatten, dass das Chloroform unter gewissen Umständen eine die Anwendung desselben bedenklich machende Zersetzung erfahre, und nachdem die mit der Erforschung der Ursache derselben regierungsseitig beauftragte technische Commission für pharmaceutische Angelegenheiten durch ihre Versuche darüber zu dem Resultat gekommen war, dass die Zersetzung nicht allein durch directes Sonnenlicht, sondern auch durch zerstreutes Tageslicht herbeigeführt werde, hat der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten in Berlin unter dem 9. July 1867 den Befehl erlassen, die in der Pharmacopoea Borussica, Edit. septima, auf S. 37 den Artikel „Chloroform“ beschliessende Zeile „In vasis bene clausis caute servetur“ in „In vasis denigratis, bene clausis et loco obscuro caute servetur“ zu verändern, das Chloroform also in ge-

schwärzten und gut schliessenden Gläsern an einem dunklen Orte aufzubewahren.

Durch diese Verordnung veranlasst hat Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 341) eine Reihe von Versuchen angestellt, nach deren Erfolgen er sich jedoch zu dem Schluss berechtigt glaubt, dass ein *Chloroform* von 1,49 bis 1,495 spec. Gewicht sowohl für sich als auch in Berührung mit Luft weder durch zerstreutes noch durch directes Sonnenlicht verändert oder zersetzt werde, dass aber ein *Chloroform* mit einem über 1,495 hinausgehenden specif. Gewicht in Berührung mit der Luft eine grosse Neigung zur Zersetzung zeige, welche im Dunklen bei etwa +20° langsam, aber im directen Sonnenlichte rascher eingeleitet würde.

Die Versuche, worauf sich diese Folgerungen gründen, bestanden darin, dass Hager verschiedene Sorten von Chloroform des Handels in ganz und halbgefüllten weissen Gläsern 3 Wochen lang im Dunklen und im Sonnenlichte (welches täglich von Morgens 9 bis Nachmittags 5 Uhr zu Gebote stand) verwahrte und darauf prüfte:

Die Sorten, welche 1,49 bis 1,492 spec. Gewicht hatten, zeigten sich dann noch völlig unverändert.

Dagegen fingen die Sorten, welche 1,496 und 1,499 spec. Gewicht hatten und in halbgefüllten Flaschen den *Sonnenstrahlen* ausgesetzt waren, schon am zweiten Tage an, sich mit Bildung von freier Salzsäure etc. zu zersetzen, besonders bei denen, welche 1,499 spec. Gewicht hatten, und am dritten Tage war die Zersetzung schon so weit vorgeschritten, dass man sie wegen des erstickenden Dampfes nicht mehr durch den Geruch zu prüfen wagen konnte. Dieselben specifisch schweren Sorten von Chloroform zeigten, wenn sie in ganz angefüllten und gut schliessenden weissen Gläsern dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, erst nach 5 Tagen eine durch den Geruch erkennbare Veränderung, die sich Hager aber dadurch erklärt, dass er die Flaschen während der Zeit zur Prüfung mehrere Male geöffnet habe und dadurch der Sauerstoff der Luft nicht genügend abgeschlossen geblieben sey, denn als er ein Chloroform von 1,499 spec. Gewicht erwärmte, um damit eine Flasche vollständig zu füllen und dann hermetisch zu verschliessen, zeigte es sich im Sonnenlichte selbst nach 8 Tagen noch völlig unverändert, während die Veränderung desselben nach einmaligem Oeffnen der Flasche schon am nächsten Tage begann.

Die Chloroformproben, welche in halbgefüllten Gläsern und im *zerstreuten Lichte* aufbewahrt worden waren, zeigten sich insoweit verschieden, dass nur die von 1,499 spec. Gewicht erst nach 3 Wochen eine anfangende Veränderung darbot.

Und von den im *Dunklen* und in halbgefüllten Gläsern aufbewahrten Proben zeigte eine von 1,496 spec. Gewicht nach 3 Wochen eine unbedeutend saure Reaction, während unter den Proben von 1,499 spec. Gewicht nur eine, aber nicht die anderen, in voller Zersetzung gefunden wurde, die jedoch an einem +25° warmen Orte gestanden hatte. Alle von der Luft und Licht völlig

abgeschlossenen Proben endlich zeigten sich nach den 3 Wochen noch völlig unverändert.

Ein verdorbenes, durch Behandeln mit kohlensaurem Kali und durch Rectificiren möglichst wieder verbessertes Chloroform, in einem halbgefüllten Glase den Sonnenstrahlen ausgesetzt, begann schon nach 1 Stunde wieder seine weitere Zersetzung und konnte dann auch im Dunklen nicht dagegen geschützt werden, wiewohl sie nun langsamer vor sich ging.

Aus allen diesen Thatsachen folgert Hager offenbar ganz richtig, dass die Zersetzung des Chloroforms von dem hohen spec. Gewichte nur durch Aufnahme von Sauerstoff bedingt werde, und als gasförmige Producte der Zersetzung fand er Chlorwasserstoff und Chlorkohlenoxyd. (Ist das letztere nun nach der Formel CClO zusammengesetzt, und bildet sich nichts anderes, so würde die bisher problematisch gebliebene Zersetzung nach

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2Cl^3 \\ O^2 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2CClO \\ HCl \end{matrix}\right.$$

einfach darin bestehen, dass 1 Atom Chloroform sich mit 2 Atomen Sauerstoff in 1 Atom Chlorwasserstoff und in 2 Atome Chlorkohlenoxyd umsetzt).

Da sich nun das Licht bei der Zersetzung des Chloroforms in keiner anderen Art betheiligt, als dass es dieselbe bei dem von höherem spec. Gewicht unter Concurrenz von Luft befördert, ein Chloroform aber von 1,492 bis 1,495 spec. Gewicht, wie solches auch die Preussische Pharmacopoe vorschreibe, weder im Sonnenlicht noch in Berührung mit der Luft eine Veränderung erfahre, so erklärt Hager den im Vorhergehenden erwähnten Ministerial-Befehl, das Chloroform in geschwärzten Gläsern aufzubewahren, für ganz überflüssig. Dagegen hält er es einerseits für nothwendig, den Apothekern auf die Seele zu binden, ausschliesslich nur ein Chloroform zu führen, dessen spec. Gewicht nicht höher sey, als ihnen in der Pharmacopoe vorgeschrieben wäre, und anderseits selbst für zweckmässig, dasselbe nur in weissen Gläsern zu verwahren und diese an sonnige Orte zu stellen, weil darin für eine etwaige Zersetzung an denselben die sicherste Prüfung vorliege, welche leider nur im Winter keine Anwendung finden könnte.

Geschwärzte Standgefässe will Hager überhaupt sowohl für Chloroform als auch für andere Substanzen aus Apotheken verbannt wissen, indem sie dem musternden Blicke der Pharmaceuten nur ein Veto entgegensetzten und grosse Vorsicht beim Ein- und Ausgiessen ihres Inhalts beanspruchten, und weil sie ja da, wo Licht abgehalten werden müsste, leicht durch passendere Vorkehrungen entbehrlich gemacht werden könnten.

Wer die Behauptung gemacht habe, dass Chloroform durch Sonnenlicht zersetzt werde, konnte Hager nicht erfahren, aber er bedauert, dass man ihr unbedingten Glauben geschenkt habe (die Behauptung rührt übrigens von einem Herrn Wp. her — Jahresb. für 1863 S. 165).

Diese Angaben, zufolge welcher ein offenbar etwas Alkohol enthaltendes Chloroform völlig haltbar ist, finden in der folgenden Mittheilung eine gute Bestätigung.

Ueber das Chloroform, welches während des amerikanischen Krieges ausserordentlich massenhaft erforderlich war, hat Maisch (Proceedings of the Americ. Pharm. Association 1866) einige Beobachtungen angestellt und deren Ergebnisse mitgetheilt. Dasselbe war theils in dem Militair-Laboratorium zu Philadelphia dargestellt und theils von anderen Fabrikanten geliefert worden.

Zunächst prüfte er das specifische Gewicht des Chloroforms, welches in dem Militair-Laboratorium bei 44 Darstellungen erzielt worden war, mittelst eines 1000 Gran-Glases und fand, dass 18 Erzeugnisse davon 1,491 bis 1,493 und die übrigen 26 dagegen 1,484 bis 1,486 spec. Gewicht hatten, was er wegen der bedeutenden Quantität, welche jedes Mal bereitet und dabei nur mit dem Hydrometer gemessen worden war, wohl erklärlich findet. Als er dann 14 Proben von dem Chloroform des Handels auf das specif. Gewicht prüfte, fand er dasselbe ebenfalls sehr variirend und zwar von 1,476 bis 1,483.

Darauf beobachtete er die Zersetzbarkeit (d. h. die durch Bildung von Salzsäure darin bedingte saure Reaction) aller dieser Proben und fand, 1) dass sich die Präparate aus dem Militair-Laboratorium rascher veränderten, wie die von anderen Fabrikanten; denn wurden sie dem directen Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, so zeigten sich die ersteren schon am ersten Tage, die letzteren aber erst am dritten Tage sauer reagirend, und 2) dass bei allen Proben die Zersetzung um so rascher eintrat, je höher das specif. Gewicht derselben war.

Die Ursache, dass sich die Proben um so langsamer veränderten, je niedriger das specifische Gewicht derselben, scheint in einem Gehalt an Alkohol zu liegen, denn als Maisch eine Probe des Chloroforms, welches 1,492 spec. Gewicht hatte und im Sonnenlichte rasch sauer wurde, in dem Verhältniss von 8 Fluid-Ounces mit 1 Fluid-Drachm (im Volum =64 mit 1) Alkohol vermischte, widerstand es dem Einfluss des Sonnenlichts eben so gut, wie die Proben mit dem niedrigeren specifischen Gewicht.

Endlich so will Maisch gefunden haben, dass sich Chloroform in einem Glase, welches nur eine Spur Feuchtigkeit einschliesst, rascher verändert, als in einem völlig trocknen Glase, während die Verschliessung mit einem Glasstöpsel oder Korkstöpsel keine Verschiedenheit dabei bemerken liess.

Aus allen diesen Erfahrungen zieht Maisch nun den Schluss, dass sich ein reines Chloroform von 1,492 spec. Gewicht nur in einem trocknen Glase beim völligen Ausschluss des Lichts unverändert aufbewahren lasse, und dass man, wo dieses nicht richtig inne gehalten werden könne, dasselbe mit der angeführten geringen Menge Alkohol vermischen möge, weil dieselbe für das Einathmen, zu Einreibungen etc. wohl kein Hinderniss darbieten werde.

Spiritus chloroformatus. Chloroformspiritus nennt Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 383) eine Mischung von Chloroform und Alkohol zu gleichen Theilen, die sich seiner Ansicht nach zum Handverkauf, anstatt des darin verbotenen reinen Chloroforms, sehr gut eignen werde, weil damit wohl kaum eine anästhesirende Wirkung zu erreichen sein dürfte.

Phenyl-Alkohol (Carbolsäure, Phenylsäure, Phenol, Phenyloxydhydrat etc.). Im vorigen Jahresberichte S. 333 habe ich eine Angabe von M. L. Parisel mitgetheilt, nach welcher es fast scheinen konnte, dass dieser Alkohol eigentlich nur flüssig sey und die bekannte Krystallisirbarkeit desselben von einem Gehalt an Naphtalin herrühre, welches daher von Fabrikanten für den Handel darin aufgelöst würde. Diese Angabe konnte nicht verfehlen genau erforscht zu werden, und ist dieses nun auch schon von Schulze (Archiv der Pharmacie CLXXX, 77) geschehen, wobei sie sich, wie vorauszusehen war, nicht bestätigt hat. Derselbe verwandte dazu einen von Trommsdorff in Erfurt bezogenen farblosen und flüssigen Phenyl-Alkohol, welcher bei +15° ein specif. Gewicht von 1,053 hatte und bei +140° zu sieden begann. Er theilte ihn durch eine fractionirte Rectification in 3 Portionen, welche sich jedoch gegen Naphtalin völlig gleich und wie folgt verhielten: Nach heissem Auflösen von 1 Theil Naphtalin in 100 Theilen derselben zeigten sie beim Erkalten selbst bis zu +5° noch keine Spur von Krystallisation und erst, nachdem er die grosse Masse von 26,66 Proc. Naphtalin darin heiss aufgelöst hatte, nahmen sie beim Erkalten bis zu +12° eine krystallinische Beschaffenheit an, verhielten sich dann aber von dem wahren krystallisirten Phenyl-Alkohol sehr verschieden: sie rochen nämlich ganz anders wie dieser und zwar specifisch wie Steinkohlentheer, schmolzen schon bei +18 bis 20°, verwandelten sich in einer um etwa 12° höheren Temperatur innerhalb 12 Stunden in eine schmierige und salbenähnliche Masse, die sich dann in der Ruhe langsam zu einer öligen klaren und zu einer dickeren salbenartigen Schicht theilten, und lösten sich in Wasser unter Abscheidung des Naphtalins in Gestalt eines weissen Pulvers. Da diese Abscheidung auch stattfindet selbst wenn man nur 1 Theil Naphtalin in 200 Theilen Phenyl-Alkohol aufgelöst hat, so besteht darin eine einfache Prüfung des letzteren auf Naphtalin.

Schulze hat auch gefunden, dass eine warme Mischung von reinem flüssigen und reinem krystallisirten Phenyl-Alkohol zu gleichen Theilen bei +4° krystallisirt, aber bei +7 bis 8° schon wieder ganz flüssig wird.

Ueber den Phenyl-Alkohol hat ferner F. L. Parisel, Sohn der oben erwähnten M. L. Parisel, behuf seiner Beförderung zum Apotheker erster Klasse eine sehr lobenswerthe, stellenweise mit Resultaten eigner Versuche zu bereichern und zu berichtigen gesuchte Monographie (De l'acide phenique au point de vue pharmaceutique. Paris 1866) herausgegeben, worin er denselben historisch,

chemisch, pharmaceutisch und pharmacologisch abhandelt, und wegen der immer weiter sich ausdehnenden Anwendung dieses Körpers (an Stelle des nachher folgenden Kreosots, zum inneren und äusseren Gebrauch, zu Desinficirungen und zum Tödten von Insecten) glaube ich hier aus dem grösstentheils nicht mehr neuen, aber bisher in der Literatur noch zerstreuten und dadurch theilweise weniger allgemein bekannten Inhalte das Folgende mit einzelnen Einschiebungen hervorheben zu müssen.

Nach einer geschichtlichen Einleitung sucht Parisel die schon so häufig ventilirte und doch immer noch schwankend gebliebene Frage: ist der Phenyl-Alkohol wirklich ein Alkohol $=C^{12}H^{12}O^{2}$ oder ist er eine Säure (Phenylsäure) $=C^{12}H^{10}O+\dot{H}$, oder ist er ein eigenthümliches neutrales Phenol $=C^{12}H^{12}O^{2}$? zur Entscheidung zu bringen. Bekanntlich sind die chemischen Reactionen dieses Körpers so wenig consequent und scharf ausgeprägt, dass man auf besondere Schwierigkeiten stösst, wenn man ihn irgend einer der bekannten Körperklassen anzureihen versucht, und Berthelot sich darüber einmal dahin aussprechen konnte, dass man ihn sehr wohl als den ersten und noch allein stehenden Repräsentanten einer neuen und *Phenole* zu nennenden Klasse von organischen Verbindungen betrachten könne, während Runge (der Entdecker), Liebig, Wöhler, Hofmann etc. darin eine Säure zu erkennen, und in neuester Zeit Laurent, Gottlieb, Carius, Limpricht, Calvert (Jahresb. für 1865 S. 151) etc. ihn den einatomigen Alkoholen anreihen zu können glauben. Parisel sucht ihm nun wieder das Prädicat einer sehr schwachen Säure zu vindiciren, die den Typus einer neuen Klasse von Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff begründe, und welche darin noch allein stehe, wenn man ihr nicht die Kohlensäure beigesellen wolle, weil diese zu den organischen Körpern in einer solchen genetischen Beziehung stehe, dass man sie wohl nicht davon trennen könne. Diese Ansicht gründet er *einerseits* auf die noch nicht geglückte Oxydation zu einem Aldehyd und darauf zu einer 3 Atome Sauerstoff enthaltenden Säure, und *anderseits* auf die Fähigkeit, mit basischen Oxyden den Salzen angehörige Verbindungen einzugehen, wie solche bereits von Anderen und nun von ihm selbst hervorgebracht worden seyen.

Jene Oxydation zu einem Aldehyd etc. gehört allerdings zu den wesentlichsten Attributen eines Alkohols, aber die völlige Unmöglichkeit derselben dürfte denn doch wohl noch nicht als erwiesen angesehen werden können. Die Kohlensäure $=CO^{2}$ darf ferner wohl nicht mit dem Phenyl-Alkohol verglichen werden, weil sie bei ihrer Vereinigung mit basischen Oxyden die 2 Atome Sauerstoff behält, während jener dabei 1 Atom Wasser abgeben und der mit dem Oxyd zusammentretende Complex $=C^{12}H^{10}O$ seyn soll. Der Phenyl-Alkohol als Säure betrachtet würde daher eine ganz isolirte Stellung bekommen, und da, wie aus dem Folgenden sich ergeben wird, einerseits die aufgestellten Salze noch eine unsichere Bedeutung haben oder vielleicht noch einmal eine andere Erklärung ihrer Natur fordern könnten, und anderseits die bis jetzt er-

kannten chemischen Verhältnisse des Phenyl-Alkohols offenbar viel weniger auf eine Säure als auf einen Alkohol hinweisen, so glaube ich ihn bis auf Weiteres doch noch den einatomigen Alkoholen anschliessen zu dürfen.

Von diesem Alkohol kommen im Handel 3 Sorten vor, ein krystallisirter und farbloser, ein flüssiger und farbloser und ein flüssiger und bräunlich gefärbter.

Die *erste* Sorte betrifft den völlig reinen Phenyl-Alkohol, der unmittelbar nach seiner richtigen Bereitung ein farbloses öliges Liquidum darstellt, welches nach Laurent bei +18° ein spec. Gewicht von 1,065 hat, völlig neutral reagirt, und welches dann bei oder etwas unter +15° durch seine ganze Masse hindurch zu einer aus 1 bis 2 Zoll langen Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle schmelzen zwischen +34 und 35°, und erstarren dann erst wieder bei +15° zu derselben Krystallmasse. Sie binden sehr leicht eine so geringe Menge von Wasser, dass dieses nicht einmal einen bemerkbaren Einfluss auf die Resultate einer Elementar-Analyse hat, und verwandeln sich damit in ein öliges Liquidum, welches 1,06 spec. Gewicht hat, und welches selbst nicht unter 0° Krystalle absetzt. Dieselbe Verflüssigung erfahren sie auch durch gleichsam Spuren von Alkohol und Aether. Die dazu nöthige und kaum nennenswerthe Menge von Wasser absorbiren sie auch so begierig aus der Luft, dass man sie nur in ganz luftdicht schliessenden Gläsern gegen das dadurch bedingte Zerfliessen schützen kann. Wie geringfügig nun auch die dazu erforderliche Menge von Wasser seyn mag, so scheint sie doch eine bestimmte zu seyn, indem es bei der Bereitung gewöhnlich vorkommt, dass der mit Chlorcalcium entwässerte und rectificirte Phenyl-Alkohol noch nicht bei +15°, sondern erst bei +8° oder darunter und auch dann nur theilweise krystallisirt, und dass das davon abgelaufene ölartige, offenbar wasserhaltige Liquidum nach neuen Entwässerungen wiederholt bei +8° oder darunter Krystalle gibt, und lässt sich auf diese Weise das Liquidum nicht völlig in Krystalle verwandeln, so betrifft der am Ende übrig bleibende flüssige Rest ein anderes beigemischtes Brenzöl. Eine so mit mehr oder weniger von dem wasserhaltigen Körper durchtränkte Krystallmasse trifft man im Handel gewöhnlich als krystallisirten Phenyl-Alkohol an, und einen solchen scheint auch Parisel in Händen gehabt zu haben, indem er zwar dieser halbkrystallinischen Beschaffenheit nicht davon erwähnt und auch den Schmelzpunkt der Krystalle (wie es scheint nach Laurent) zu +34° angibt, aber hinzufügt, dass man ihn nach dem Bereiten bis auf oder etwas unter 0° abkühlen müsse, um ihn krystallisirt zu bekommen, und dasselbe auch der Fall wäre, wenn man ihn in der Wärme geschmolzen habe, es sey denn, dass dabei einige Krystalle ungeschmolzen geblieben, von denen dann schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Krystallisation ausgehe und sich durch die ganze Masse fortsetze. Nach dem Schmelzen bei +34° siedet und destillirt der Phenyl-Alkohol erst zwischen +187 und 188° unverändert, aber wegen seiner Tension ver-

flüchtigt er sich, ähnlich wie Campher, auch bei jeder niederen Temperatur.

Während sich der Phenyl-Alkohol nach allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether vermischen lässt und auch leicht von Essigsäurehydrat aufgenommen wird, bedarf er zur Lösung bei + 20° nach Runge etwa 30 und nach Cloez nur 20 Theile Wasser, und Salze (namentlich Kochsalz) scheiden ihn gröstentheils daraus wieder ab. Die Lösung in Wasser reagirt neutral, färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, durch Salpetersäure in Folge der Bildung von Pikrinsalpetersäure gelb, und nimmt nach dem Versetzen mit etwas Ammoniakliquor in Berührung mit der Luft langsam eine rein und stabile blaue Farbe an, wozu also der von Berthelot angegebene Zusatz von Chlorkalk nicht erforderlich ist, wiewohl er sie rascher hervorruft, aber auch gleich weiter verändert und zerstört. Durch Auflösen in Wasser können in dem Phenyl-Alkohol leicht fremde Körper entdeckt werden, indem andere Brenzöle darin sich dabei ölig absondern und Naphtalin als weisses Pulver niedergeschlagen wird; wenn aber für diese Prüfung Crookes (Jahresb. für 1866 S. 333) 65 bis 70 und Parisel 250 Theile Wasser auf 1 Theil Phenyl-Alkohol fordern, so scheint mir eine so grosse Menge, wie namentlich die letztere, weder nöthig noch zweckmässig zu seyn. Dieselbe Prüfung kann, wie Parisel zeigt, auch mit concentrirter Schwefelsäure geschehen, welche sich bekanntlich, wenn man sie mit dem Phenyl-Alkohol zu gleichen Theilen durcheinander schüttelt, damit langsam zu einer in Wasser völlig löslichen Krystallmasse von Phenyloxydschwefelsäure $= (C^{12}H^{10}O + \dddot{S}) + \dot{H}\dddot{S}$ verwandelt, welche ganz farblos ist, aber von Naphtalin eine rosenrothe und von anderen Brenzölen eine braune Färbung bekommt. Die Reinheit kann man auch mit Salpetersäure erfahren, wenn man ein Paar Tropfen derselben mit einigen Centigrammen Phenyl-Alkohol auf einem Uhrglase vermischt, es erscheinen dann bald schöne goldgelbe Krystalle von Pikrinsalpetersäure, dagegen nur eine amorphe gelbe Masse, wenn er nicht rein ist. Von den sogenannten

Phenylsauren Salzen hat Parisel mehrere dargestellt und dabei auch einzelne neue Beobachtungen gemacht, aber er hat sie nicht analysirt und führe ich sie hier nur in so weit an, als sie pharmaceutisches Interesse haben können, mit Ergänzungen aus Laurent's Abhandlung etc. darüber auf. Die hierher gehörigen Verbindungen entstehen nur direct mit freien basischen Oxyden, indem der Phenyl-Alkohol dabei 1 Atom Wasser abgibt und der übrig bleibende Complex $= C^{12}H^{10}O$ damit zusammentritt, aber so lose gebunden, dass er beim Kochen einer Lösung sich wieder abtrennt, dabei 1 Atom Wasser aufnimmt und als regenerirter Phenyl-Alkohol weggeht. Lösungen von kohlensauren Alkalien nehmen zwar reichlich Phenyl-Alkohol auf und erzeugen damit wahrscheinlich dieselben Verbindungen und daneben Bicarbonate, aber er vermag daraus selbst im Sieden keine Kohlensäure auszutreiben.

Phenylsaures Kali $= C^{12}H^{10}O + KO$ entsteht nach Laurent, wenn man Phenyl-Alkohol in gelinder Wärme mit Kalium behandelt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, mithin ganz analog, wie Kalium-Alkohol aus Weingeist und Kalium (Jahresb. für 1854 S. 155), aber auch wenn man Kalihydrat mit Phenyl-Alkohol erwärmt, oder wenn man Phenyl-Alkohol in einer starken Kalilauge auflöst, und als Parisel die Verbindung auf die letztere Weise herstellte, schied sich dieselbe dabei als eine aus Prismen bestehende Krystallmasse aus, welche er abtropfen und dann zwischen Löschpapier trocknen liess. Er fand sie, wie seine Vorgänger, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und die alkalisch reagirende Lösung in Wasser konnte beliebig ohne Ausscheidung verdünnt werden. Für die Anwendung kann man auch eine concentrirte Lösung davon herstellen und vorräthig halten, wie man sie direct mit einer Kalilauge bekommt, bei deren Sättigung sich kein Salz ausscheidet, in welchem Fall es aber nöthig ist, dass der Liquor einen bestimmten Gehalt daran besitzt und weder überschüssigen Phenyl-Alkohol noch überschüssiges Kali enthält; den ersteren erkennt man durch seine Absonderung, wenn man den Liquor mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, und das letztere, wenn man dieselbe mit ein wenig Phenyl-Alkohol versetzt und dieser sich dann beim Verdünnen mit Wasser nicht wieder abscheidet. Der concentrirte Liquor kann nämlich noch viel mehr Phenyl-Alkohol klar auflösen, wie obiger Formel entspricht, aber diesen Ueberschuss beim Verdünnen nicht mehr gebunden und aufgelöst erhalten.

Phenylsaures Natron $= C^{12}H^{10}O + NaO$. Gegen Natrium und Natron verhält sich der Phenyl-Alkohol völlig eben so wie gegen Kalium und Kali, und besitzt auch die damit entstehende Verbindung dieselbe leichte Löslichkeit in Wasser und auch sonst ganz analoge Verhältnisse.

Phenylsaures Ammoniumoxyd $= C^{12}H^{10}O + NH^{4}O$ erhielt Laurent in Gestalt eines weissen Salzes, als er trocknes Ammoniakgas von Phenyl-Alkohol absorbiren liess. Das Salz war nach allen Verhältnissen in Wasser löslich, liess sich unverändert sublimiren, verwandelte sich aber beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe auf $+300°$ unter Ausscheidung von 2 Atomen Wasser in Anilin $= C^{12}H^{14}N$. Als Parisel das Ammoniakgas in Phenyl-Alkohol leitete, wurde genau 1 Atom davon begierig eingesogen, und er bekam dadurch das Product in Gestalt eines dicken Liquidums, wahrscheinlich weil er nicht entwässertes Gas von flüssigem (wasserhaltigem) Phenyl-Alkohol absorbiren liess und das Wasser von beiden also die dicke Lösung mit dem entstandenen Salz bildete. Diese dicke Lösung liess sich mit Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen klar mischen, und färbte sich in Berührung mit der Luft langsam schön und dauerhaft dunkelblau. Während endlich Runge und Laurent den Phenyl-Alkohol in Ammoniakliquor für unlöslich erklärten, hat Parisel gezeigt, dass er sich doch darin auflöst, aber erst bei einem 24stündigen Stehen

unter öfterem Durchschütteln, wie solches auch schon Berzelius vermuthet hatte, und die Lösung enthielt dann offenbar auch dieselbe Verbindung, wie die mit Ammoniakgas.

Ob nun in diesen und den sonst noch dargestellten, aber hier nicht vorgeführten Verbindungen der organische Complex $= C^{12}H^{10}O$ oder, wie Parisel annimmt, der Phenyl-Alkohol $= C^{12}H^{12}O^2$ selbst die aufgestellte Phenylsäure betrifft, so scheint mir darüber noch gar nicht entschieden werden zu können, aber wie man sie darin nun auch betrachten will, so bekommt sie in beiden Fällen unter den organischen Säuren doch nur eine isolirte und eben daher sehr fragliche Stellung, indem Säuren mit 1 Atom Sauerstoff eben so wenig darunter vorkommen als mit 2 Atomen. Dass jedoch solche Verbindungen, wie sie vorhin von 3 Basen aufgeführt wurden, wirklich existiren, scheint mir eben so zweifellos, wie die Behauptung von Calvert (Jahresb. für 1865 S. 181), nach welcher sie mit dem von ihm dargestellten krystallisirten Phenyl-Alkoholhydrat $= C^{12}H^{12}O^2 + HO$ verwechselt worden seyn sollen, noch fraglich, und können wir dagegen wohl vielmehr fragen: haben sie nicht eine analoge Bedeutung, wie z. B. Natrium-Alkohol $= C^4H^{10}O + NaO$, oder wie die krystallisirten Verbindungen von basischen Oxyden mit Kreosot? Das Kreosot wird bekanntlich darum doch nicht als eine Säure betrachtet, und scheint mir demnach der Beweis, dass der Phenyl-Alkohol eine Säure sey, bis jetzt noch unsicherer und unvollständiger geführt zu seyn, wie der, dass er ein Alkohol ist.

Im Geruch, Geschmack, Wirkungen etc. hat der Phenyl-Alkohol so viel Uebereinstimmendes mit dem Kreosot, dass es dadurch leicht erklärlich wird, wie er sich an Stelle des letzteren so allgemein hat einschleichen können, dass man ihn für denselben Körper zu erklären und anzuwenden begann (Jahresb. für 1865 S. 186 u. für 1866 S. 343), neben welchem er aber für die Folge eine wichtige Rolle unter den Heilmitteln zu spielen angefangen hat, und hielt ich es eben deswegen für zeitgemäss und erforderlich, im Vorhergehenden und Nachfolgenden vorzulegen, was zu seiner Erkennung, Unterscheidung vom Kreosot und Prüfung genügen wird.

Die *zweite* Sorte von Phenyl-Alkohol unterscheidet sich, wenn sie richtig hergestellt worden ist, von der vorhergehenden nur durch ihre flüssige Form, welche sie dadurch besitzt, dass man sie nach ihrer Bereitung nicht in der oben angeführten Art krystallisiren liess und dazu wiederholt völlig entwässerte. Dieser Phenyl-Alkohol ist daher entweder nur der flüssige wasserhaltige oder eine Lösung von mehr oder weniger des wasserfreien in demselben, was man leicht durch Abkühlen bis zu 0° oder etwas darunter erfährt, wobei er den letzteren entweder gar nicht krystallisirt absetzt oder um so weniger, bei je niedriger Temperatur dies geschieht. Da die zur Verflüssigung nöthige Menge von Wasser so äusserst geringfügig ist, so besitzt er natürlich auch in beiden Fällen dieselben Eigenschaften und dieselbe medicinische Anwendbarkeit, wie der krystallisirte, wenn er im Uebrigen die dafür angegebene Prüfung besteht, namentlich keine Brenzöle enthält, in Folge welcher

er sich beim Aufbewahren färbt und welche sowohl den richtigen Siedepunkt von +187^{c} als auch sein spec. Gewicht von 1,06 erniedrigen, wie solches bei dem im Vorhergehenden von Schulze angewandten offenbar der Fall gewesen ist.

Die *dritte* Sorte von Phenyl-Alkohol des Handels endlich ist von der vorhergehenden wiederum nur dadurch verschieden, dass sie noch mehr oder weniger von den Brenzölen enthält, welche sich beim Aufbewahren durch Sauerstoff in sie braun färbende Producte verwandeln. Die beigemischten Oele dürfen aber nicht so viel betragen, dass sie den Siedepunkt und das specif. Gewicht zu sehr herabdrücken, und dass sie sich nicht absondern, wenn man sie in starker Kalilauge im geringen Ueberschuss auflöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Dieser Phenyl-Alkohol kann dann zum Tödten von Insecten, zu Desinficirungen (Jahresb. für 1866 S. 386) und zur Bereitung der Salze für denselben Zweck angewandt werden.

Was Parisel nun sonst noch in seiner Inauguralschrift abhandelt, ist entweder genügender allgemein bekannt oder es gehört nicht hierher, aber bemerken will ich hier, dass er den Phenyl-Alkohol nach Wöhler noch als einen Bestandtheil vom Castoreum aufführt, während dessen Angaben doch schon von Lehmann (Jahresb. für 1851 S. 74) und von Pereira (Jahresb. für 1852 S. 88) als widerlegt erscheinen.

Ueber die Natur des Phenyl-Alkohols sind auch von Weinhold (Archiv der Pharm. CLXXX, 1) Versuche angestellt worden mit Resultaten, welche der von Kolbe in seinem Lehrbuche der organischen Chemie aufgestellten Ansicht, dass der Phenyl-Alkohol auch als ein Oxyphenylwasserstoff $= C^{12}H^{10}O^{2} + H$ betrachtet werden könne, als sehr günstig angesehen werden können, indem sie darzulegen scheinen, dass der Phenyl-Alkohol eine Oxyverbindung vom Benzol (Benzin) $= C^{12}H^{12}$ betreffe. Setzt man nämlich die Formel des Benzols $= C^{12}H^{10} + H$, so erscheint der Phenyl-Alkohol als ein

Oxybenzol $= C^{12}H^{10} + HO$? Es gelang nämlich, aus dem Phenyl-Alkohol mit Schwefelsäure ausser der oben schon angeführten und schon lange bekannten Phenyloxydschwefelsäure $= (C^{12}H^{10}O + \ddot{S}) + \dot{H}\ddot{S}$ noch eine andere Säure hervorzubringen, welche doppelt so viele Schwefelsäure enthält, daher 2 Atome von basischen Oxyden sättigt, und welche entsteht, wenn man gasförmige wasserfreie Schwefelsäure von mit Eis abgekühltem Phenyl-Alkohol bis zur Sättigung absorbiren lässt, wobei zuerst jene schon bekannte Säure und darauf aus dieser wiederum mit mehr Schwefelsäure die neue Säure hervorgeht. Dabei entsteht eine röthliche wachsartige Masse, welche immer noch etwas von der ersteren Säure und von überschüssiger Schwefelsäure enthält. Löst man nun die Masse in Wasser, sättigt die Flüssigkeit in der Wärme mit Bleiweiss, so scheidet sich schwefelsaures Bleioxyd ab, und aus der davon abfiltrirten Lösung schiesst das Bleisalz der neuen Säure beim Erkalten zuerst in farblosen atlasglänzenden Krystallschuppen an, während

das Bleisalz der nur leichtlösliche Salze bildenden Phenyloxydschwefelsäure in der Flüssigkeit bleibt. Aus den Krystallschuppen kann dann die neue Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch vorsichtiges Verdunsten in farblosen und seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden, indem sie sich bei oder über +100° leicht zersetzt, aber in ihren Salzen ungleich beständiger zeigt. Mit ihr können dann die Salze von anderen Basen hergestellt werden, welche fast sämmtlich in Wasser leicht löslich und daher schwer krystallisirbar sind, wiewohl die mit Bleioxyd und mit Baryt leicht und schön krystallisirt erhalten werden können.

Bei der Analyse wurde das Barytsalz nach der Formel $\dot{B}a^2 + C^{12}H^8S^4O^{12} + 8\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Weinhold nennt daher die früher schon bekannte Phenyloxydschwefelsäure *Oxyphenylsulfonsäure* und die neue Säure *Oxyphenylendisulfonsäure*, und er drückt sie im freien Zustande mit den folgenden rationellen Formeln aus:

Oxyphenylsulfonsäure.	Oxyphenylendisulfonsäure.
$\dot{H} + C^{12}H^{10}O^2(S^2O^4)O$	$\dot{H}^2 + C^{12}H^8O^2 \left\{ \begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{matrix} \right\} O^2$

Nach der in diesen Jahresberichten immer consequent befolgten Weise können diese Formeln auch

$$(C^{12}H^{10}O + \ddot{S}) + \dot{H}\ddot{S} \quad \text{und} \quad (C^{12}H^8 + 2\ddot{S}) + 2\dot{H}\ddot{S}$$

geschrieben werden. Weinhold ist nun der Ansicht, dass der vermeintliche Phenyl-Alkohol durch die Fähigkeit, eine Oxyphenylsulfonsäure (Phenyloxydschwefelsäure) zu bilden, wohl einige Analogie mit den einatomigen Alkoholen herausgestellt habe (indem z. B. der Aethyl-Alkohol $= C^4H^{12}O^2$ mit Schwefelsäure ganz analog die Schwefelweinsäure $= (C^4H^{10}O + \ddot{S}) + \dot{H}\ddot{S}$ liefert), dass er aber wegen der Bildungsfähigkeit der Oxyphenylendisulfonsäure eine isolirte Stellung unter denselben einnehmen würde, und dass eben deswegen damit die Annahme, dass der Phenyl-Alkohol ein einatomiger Alkohol sey, unvereinbar wäre, um so mehr, da auch von dem Benzol $= C^{12}H^{12}$ zwei analoge Säuren bekannt seyen, nämlich die Phenylschwefelsäure $\dot{H} + C^{12}H^{10}(S^2O^4)O (= C^{12}H^{12}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S})$ und die Phenylendisulfonsäure $\dot{H}^2 + C^{12}H^8 \left\{ \begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{matrix} \right\} O^2 (= \dot{H}^2 + C^{12}H^8\ddot{S}^2 + 2\dot{H}\ddot{S})$.

In der Bildungsfähigkeit der neuen sogenannten Oxyphenylendisulfonsäure erblickt Ref. dagegen gerade einen schönen neuen Beweis, dass der Phenyl-Alkohol ein einatomiger Alkohol ist, indem Magnus schon 1833 gezeigt hat, dass der Aethyl-Alkohol (der wesentliche Repräsentant einatomiger Alkohole), wenn man ihn im wasserfreien Zustande unter starker Abkühlung wasserfreie Schwefelsäure absorbiren lässt (unter den nämlichen Umständen also und in völlig analoger Weise), die sogenannte *Aethionsäure* $C^4H^{12}S^4O^{14} = (C^4H^8 + 2\ddot{S}) + 2\dot{H}\ddot{S}$ hervorbringt, welche vollkommen der Oxyphenylendisulfonsäure entspricht.

In Rücksicht auf die chemische Natur des Phenyl-Alkohols liegen also jetzt 4 verschiedene Ansichten vor, ohne dass darüber endgültig entschieden werden könnte, erklärt wird er nämlich: 1) für einen eigenthümlichen neutralen Körper, 2) für ein Säurehydrat, 3) für einen einatomigen Alkohol, und endlich 4) für eine Oxyverbindung von Benzol (Benzin). Inzwischen glaube ich, dass auch diese neuesten Forschungen noch keine hinreichende Veranlassung darbieten, ihn von den einatomigen Alkoholen auszuscheiden.

Einige den Phenyl-Alkohol von dem wahren Kreosot unterscheidende Reactionen kommen noch weiter unten beim Kreosot vor.

Ueber die Einwirkung des Phenyl-Alkohols auf einige Gährungs- und Fäulnissprocesse hat endlich W. Bucholz eine Inaugural-Dissertation bearbeitet und ist dieselbe in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland VI, 627—640 etc.“ abgedruckt worden, worauf ich aber hier nur hinweisen kann.

Bei der technischen Bearbeitung des Theers von Braunkohlen, Steinkohlen etc. auf Photogen, Solaröl, Paraffin etc. werden so enorme Massen von phenylsaurem Natron $= C^{12}H^{10}O + NaO$ gewonnen, dass man sie zur Bereitung des reinen Phenyl-Alkohols, zu technischen Zwecken, zu kohlensaurem Natron durch Verbrennung etc. nicht befriedigend hat verwerthen können. Ramdohr (Archiv der Pharm. CLXXXI, 53—77) hat nun gefunden, dass sich dieses Nebenproduct noch viel lucrativer verwerthen lässt, wenn man es unter gewissen Umständen einer trocknen Destillation unterwirft, woraus als Rückstand eine kohlensaures Natron enthaltende Kohle und anderseits ein Gas resultirt, das beim Verbrennen eine ausgezeichnete Leuchtkraft besitzt und daher gleichwie das Gas aus Steinkohlen angewandt werden kann. Dieses Gas nennt Ramdohr ungeeignet

Kreosotgas und gebe ich hier aus der sehr umfassenden und interessanten technischen Abhandlung darüber nur einen Begriff davon, um unter diesem Namen nicht gasförmigen Phenyl-Alkohol oder gasförmiges Kreosot, beide im unveränderten Zustande, zu verstehen. Es ist also ein gasförmiges Verwandlungsproduct vom Phenyl-Alkohol, dessen chemische Constitution noch nicht ermittelt ist, und wovon 450 bis 460 Preuss. Cub. Fuss aus 100 Pfund phenylsaurem Natron erhalten werden.

6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Prüfung ätherischer Oele auf Alkohol. Die im vorigen Jahresberichte S. 339 dazu nach Puscher mitgetheilte Prüfungsweise mit Anilinroth oder die sogenannte *Fuchsinprobe* ist von Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 19) einer experimentellen Nachprüfung unterzogen worden, und hat derselbe dabei gefunden, dass diese

Fuchsinprobe 1) nur bei völlig farblosen, nicht zu alten und säurefreien Oelen anwendbar ist; 2) dass sie sich bei allen Oelen eignet, welche auch mit Gerbsäure (Jahresb. für 1864 S. 227) oder nach der sogenannten *Tanninprobe* von Hager auf Alkohol geprüft werden können, dagegen aber nicht bei Oelen, welche bei der Tanninprobe zu keinem Resultat führen (z. B. bei Bittermandelöl, Senföl und den Oelen, welche Säuren enthalten), und 3) dass also die Fuchsinprobe mit der Tanninprobe parallel läuft, dieser aber durchschnittlich an Deutlichkeit und Sicherheit weit nachsteht.

Eine Mischung von 10 Theilen Nelkenöl, 87 Theilen rectificirtem Terpenthinöl und 3 Theilen Weingeist z. B. nahm beim Schütteln mit Anilinroth noch keine rothe Farbe an, die aber doch einigermaassen deutlich hervorkam, als der Mischung noch weitere 2 Procent Weingeist zugesetzt wurden.

Uebrigens ist es leicht einzusehen, dass gefärbte Oele die rothe Farbe des Anilinroths schon von selbst mehr oder weniger verändern oder ganz verdecken und dadurch die Fuchsinprobe illusorisch bis ganz untauglich machen müssen.

Otto (Pharm. Zeitung 1867 Nr. 3) hat ferner gezeigt, dass mehrere Oele, z. B. Bittermandelöl, Nelkenöl und Senföl, das Fuchsin mit rother Farbe auflösen, auch wenn sie keinen Weingeist enthalten, dass also das Fuchsin nur eine eben so beschränkte als vorsichtige Anwendung finden kann, wenn man damit Alkohol in ätherischen Oelen nachweisen wollte.

Zeise (N. Jahrbuch für Pharm. XXVII, 80), der bekanntlich viele ätherische Oele für den Handel darstellt (Jahresb. für 1866 S. 337), sah sich ebenfalls veranlasst, eine Reihe derselben auf ihre lösende Kraft auf Fuchsin zu prüfen, weil ihm ein Bittermandelöl als verfälscht zurückgesandt worden war, was er selbst bereitet hatte, und welches auch Dr. Wimmel als echt constatirte. Nach ihm lösen die folgenden Oele das Fuchsin mit rother Farbe auf:

Ol. Amygdal. aeth.	Ol. Coriandri
Ol. Caryophyllorum	Ol. Pimenti
Ol. flor. Cassiae	Ol. lign. Sant. alb.
Ol. Cinnam. acut.	Ol. Sinapis.
Ol. Menth. piper.	Ol. Menth. crisp.

Wenn Otto vermuthet, dass das Alter auf die lösende Wirkung der ätherischen Oele einen Einfluss haben könne, so steht dieser Annahme der Umstand entgegen, dass das Ol. Menth. pip. und crisp., welche Zeise anwandte, nicht mehr frisch waren.

Das Oel aus Muskatnüssen wirkte nur sehr schwach lösend auf Fuchsin, dagegen gar nicht lösend:

Ol. Cascarill.	Ol. Macidis
Ol. Copaivae	Ol. Piperis
Ol. Cubebarum	Ol. Zingiberis
Ol. Sassafras	

und das Oel aus den Samenkernen von der Myristica tomentosa, wonach also Macisöl und Muskatnussöl doch nicht als völlig identisch (Jahresb. für 1865 S. 184) erscheinen. Zeise will bei seinen

fabrikmässigen Darstellungen die Verhältnisse der ätherischen Oele weiter studiren und die Ergebnisse mittheilen.

An diese Verhandlungen schliessen sich die Resultate, welche Franck (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVII, 129) bei seinen Versuchen über die Prüfung der ätherischen Oele auf Verfälschungen mit Alkohol und mit billigeren Oelen erzielt hat und vorlegt.

Für die Prüfung auf *Alkohol* führt er nur die von Sylva (Jahresb. für 1864 S. 227 unter 4) angegebene Methode vor, um eine Vereinfachung und Verbesserung daran zu knüpfen. Sylva's Prüfung besteht nämlich darin, dass man das Oel in einer Retorte mit Vorlage bei +100 bis 110° heiss erhält, bis eine kleine, den Alkohol enthaltende Menge davon abdestillirt worden, diese, wenn sauer reagirend nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Kali, nochmals vorsichtig rectificirt, um dabei noch eine Portion Oel daraus im Rückstande zu lassen, dann mit Platin bei +30° digerirt, um den Alkohol zu Essigsäure zu oxydiren, nun mit kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockne verdunstet, das trockne Salz mit arseniger Säure vermischt und erhitzt, wobei der übele Geruch nach Alkarsin entsteht, wenn Alkohol in dem Oel vorhanden war.

Da diese Prüfungsweise zwar zum Ziele führt, aber so umständlich ist, dass sie in der pharmaceutischen Praxis wohl selten angewandt werden dürfte, so suchte Franck sie zu vereinfachen, und soll dieses angeblich auch gelingen, wenn man den beim Erhitzen des Oels zuerst weggehenden Alkohol (statt ihn aufzufangen und mit Platinschwarz etc. zu behandeln) direct in seine lösende Wirkung auf Fuchsin versetzt, ohne Umstände auf die Weise, dass man etwa 5 C. C. von dem Oel in eine etwa 18 M. M. weite Proberöhre so vorsichtig mit einer Pipette einbringt, dass dieselbe nur zur Hälfte damit angefüllt wird und die inneren Wände des oberen Theils der Röhre nicht von dem Oel befeuchtet werden, dann die Röhre etwas schief hält, ein wenig zerriebenes Fuchsin bis auf 1 Centim. vom Oel entfernt in dieselbe einschiebt, und das Oel nun allmälig erhitzt, bis sich die Röhre beschlägt. Enthielt das Oel auch nur 1 Procent Alkohol, so bemerkt man schon die Bildung einer rothen Lösung an dem Fuchsin, namentlich wenn man etwas weisses Papier unter die Stelle desselben hält. Enthält das zu prüfende Oel aber Wasser und Säuren (namentlich Essigsäure etc.), so müssen diese Körper vorher erst aus demselben dadurch weggenommen werden, dass man etwas grob gepulvertes Kalihydrat hineinschüttet, damit gehörig durchschüttelt, absetzen lässt und das dann klar abgegossene Oel der Prüfung unterwirft.

Ob diese Prüfungsweise auch bei Oelen anwendbar ist, welche selbst saure Attribute besitzen (z. B. Nelkenöl) und in Folge derselben das Fuchsin schon selbst auflösen, will Franck weiter ermitteln, indem er schon einen Versuch damit gemacht hat, wobei er das Oel mit Wasser schüttelte, das Oel wieder entfernte, das Wasser mit Chlorcalcium sättigte, dann destillirte und das Destillat auf Alkohol prüfte, aber nicht bemerkt, zu welchem Resultat dieser Versuch führte (vrgl. Jahresb. für 1864 S. 226 u. 227).

Für die Prüfung auf wohlfeilere *flüchtige Oele*, welche unstreitig zu den schwierigsten und noch ungelösten Aufgaben in der Pharmacie gehört, erklärt Franck jede auf chemische Reactionen basirte Methode für eben so unzureichend als erfolglos, und dürfte er darin auch wohl nicht ganz Unrecht haben. Hier kann nach ihm allein nur eine physikalische Untersuchungsmethode, nämlich die Prüfung des Rotations-Vermögen eine bestimmte Entscheidung gewähren. Diese Prüfungsweise ist keineswegs neu (Jahresb. für 1860 S. 200), aber sie hat bis jetzt noch keinen allgemeinen Eingang in die pharmaceutische Praxis gefunden, offenbar weil die dazu bisher angewandten Instrumente unverhältnissmässig grosse Summen kosteten und dennoch nicht befriedigten, indem sie eine Flüssigkeits-Säule von 200 bis 300 M. M. Länge voraussetzt, wozu die gewöhnlich vorräthige Quantität vieler Oele nicht ausreicht. Diesen Uebelständen scheint nun der sogenannte

Polaristrobometer in willkommener Weise abzuhelfen, indem derselbe zur Füllung der 25 und 50 M. M. langen Röhren nur 3 und 6 Cub. Centim. von den Oelen erfordert, auch bei stark gefärbten Flüssigkeiten angewandt werden kann, und bei den günstigsten Umständen eine 60 und bei den ungünstigsten Umständen immer noch eine 5 Mal grössere Genauigkeit gewährt, wie das gegenwärtig am meisten gebrauchte Saccharimeter von Soleil. Dieses Instrument ist von Wild in Bern erfunden und unter dem Namen *Saccharimeter* (Diabetometer) in „Poggend. Annal. CXXII, 626" genau beschrieben, weil er es eigentlich nur zur Ermittelung des Gehalts an Zucker in Lösungen (also auch im Harn) bestimmte (vergl. auch „Zeitschrift für analyt. Chemie von Fresenius III, 498). Dasselbe wird von dem Optiker Hofmann (Rue de Buci Nr. 3 in Paris) verfertigt und für 45 Thaler geliefert. (Dieser Preis erscheint allerdings wegen einer Körperklasse für kleine Apotheken abschreckend hoch, dürfte aber für die Herbeischaffung des Instruments kein Hinderniss seyn, wenn man damit nicht bloss den Gehalt an Zucker in Flüssigkeiten möglichst genau bestimmen, sondern insbesondere auch die oben erwähnte Aufgabe bei allen ätherischen Oelen eben so einfach als sicher völlig lösen könnte. Franck hat nun die Leistungen dieses Instruments bei den ätherischen Oelen einer Prüfung unterzogen und die bis dahin erhaltenen Resultate mitgetheilt, welche eine so glückliche Anwendung davon zu machen hoffen lassen, dass er die Versuche darüber zur Lösung aller Fragen fortzusetzen verspricht. — Die Aufstellung einer erschöpfenden Normal-Scale für alle ätherischen Oele, um mit den für diese darin festgestellten Zahlenwerthen die zuverlässig vergleichen zu können, welche bei der Prüfüng neu eingekaufter Oelportionen mit dem Polaristrobometer erhalten werden, ist offenbar eine wahre Riesen-Arbeit und kaum von einem Forscher zu erwarten, denn dazu handelt es sich 1) um die Herbeischaffung aller Oele nicht allein im völlig echten Zustande, sondern auch gewonnen aus ihren unter verschiedenen klimatischen und terrestrischen Verhältnissen aufgewachsenen Stammpflanzen in den unglei-

chen Entwickelungsperioden und aus den verschiedenen Theilen derselben; 2) um die Erforschung der Veränderungen, welche die optischen Verhältnisse der Oele bei einer ungleichen Art und Dauer der Aufbewahrung erleiden, und 3) um die Prüfung der optischen Eigenschaften der verschiedenartigsten Mischungen von wenigstens 2 und selbst mehreren echten Oelen. — Ich lasse jetzt folgen, was Franck über den Gebrauch des Apparats erfahren und welche Resultate er damit bei einigen Oelen erhalten hat und angibt:

Der Apparat hat 4 Einstellungen, welche um je 90° auseinander liegen. Bringt man z. B. bei 0° das Liniensystem zum Verschwinden, so muss, kleine Fehler abgerechnet, dasselbe wieder bei 90°, 180° und 270° eintreten. An allen Apparaten verschwinden die Linien jedoch nicht vollständig und an einzelnen bleiben sie auch im Minimum noch sichtbar. Bei einiger Uebung gelingt es jedoch sehr bald, dieses „Intensitätsminimum“ unter günstiger Beleuchtung durch Tageslicht bis zu einer Genauigkeit von 0,1° zu finden. Ist die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit eingesetzt, so dreht man, um die Linien zum Verschwinden zu bringen, die getheilte Kreisscheibe nach einer beliebigen Seite und notirt den Grad der Einstellung. Nun dreht man nach der entgegengesetzten Seite und notirt dann wieder. Beide Zahlen zusammengelegt werden die Zahl 90 ergeben. Welche dieser beiden Zahlen nun Geltung habe, d. h. nach welcher Richtung das Oel dreht, erfährt man durch die kürzere Röhre, welche, wie schon gesagt, nur halb so lang als die andere ist und daher den Drehungswinkel halbirt, wodurch zugleich Grösse und Richtung der Drehung gegeben sind, wie solches ein Beispiel mit Templinöl (Jahresb. für 1855 S. 142) klar macht: dasselbe zeigte in der 50 M. M. langen Röhre bei Tageslicht eine Drehung von 45° nach Rechts und selbstverständlich auch 45° nach Links, dagegen in der 25 M. M. langen Röhre eine Drehung von 20° nach Links, welche eine Drehung von 70° nach Rechts bedingen würde, denn $20+70=90$; das Oel ist nach dem oben Bemerkten linksdrehend, und hier ist die mit der kürzeren Röhre erhaltene Zahl richtiger, weil durch scharfe Einstellung gewonnen, was bei der langen Röhre der starken Brechung halber nicht der Fall war.

Da bekanntlich eine grosse Anzahl der ätherischen Oele mit den Instrumenten von Soleil, Biot etc. bereits schon untersucht und die Drehungs-Richtung derselben bekannt ist, so wird also der Fall eintreten, dass man zu einem und demselben Oel 2 Röhren anwenden muss. Durch Versuche hat sich Franck überzeugt, dass die Temperatur dabei nicht ängstlich beobachtet zu werden braucht.

Die Anwendung von homogenem (rothem, gelbem) Licht findet in der Weise statt, dass man durch eine Blendung von rothem Glas oder in eine durch Kochsalz gefärbte gelbe Weingeistflamme sieht, und sie geschieht in der Regel bei stark drehenden Körpern. So wurden bei dem obigen Versuche mit rothem Lichte wiederholt

bei der Röhre von 50 M. M. —36,5°
„ „ „ „ 25 M. M. —16,0°

für gelbes Licht bei einem einzigen Versuche die in der Mitte zwischen weissem und rothem liegende Zahl erhalten. Den in der folgenden Tabelle aufgeführten Drehungsbestimmungen von Franck lässt derselbe noch folgende Bemerkungen vorangehen:

Die Bestimmungen in der Reihe I und II sind mit einem Instrument gemacht, welches 2 Nikol besitzt und die prismatischen Farben lebhaft zeigt, während die Linien damit nie ganz zum Verschwinden gebracht werden können; aber dennoch ist damit eine Einstellung auf ±0,1° bei günstigem Himmel möglich. Das + gilt für die Drehung nach Rechts, und das — für die Drehung nach Links.

Die Beobachtungen in der Reihe III sind mit einem Instrument von neuester Zusammenstellung gemacht, bei welchem das vordere Nikol durch 2 zusammengekittete Quarzblättchen ersetzt ist. Das Liniensystem ist nicht farbig und verschwindet bei der Einstellung so vollkommen, dass es erst wieder bei ±0,5° zum Vorschein kommt. Die Genauigkeit von ±0,1° wird hier dadurch erreicht, dass man bis zum Wiedererscheinen der Linien einstellt.

Die Beobachtungen der Reihe I und II sind Mitte November 1866 und die der Reihe III Anfangs Februar 1867 gemacht, die letzteren bei stets wechselnder Färbung der Wolken (während Gewitterregen und Sturmwind), welche oft eine Unsicherheit von 1° verursachte.

Die Einstellungen in mehreren Quadranten sind ausgeführt, um dadurch zu zeigen, dass sie eher störend als nützlich sind, denn weil sie unter sich einen ungleichen Werth haben, so ergeben sie ungleiche Drehungsgrössen. Man thut daher wohl, den genauesten Quadranten aufzusuchen und alle Beobachtungen nur mit diesem anzustellen. Den Werth des specifischen Gewichts der Oele dabei will Franck bei einer nächsten Mittheilung besprechen.

Diese Erörterungen hielt Franck für nöthig, wenn man mit dem Polaristrobometer in der Hand und mit der Beschreibung desselben von Wild bekannt ist und damit leicht und sicher die Oele prüfen will.

Ich lasse nun die von Franck mitgetheilte tabellarische Uebersicht seiner Resultate unverkürzt folgen:

Namen der Oele.	Beschaffenheit derselben.	Sp. Gew.	bei °C.	I. Einstellung.	I. Ablesung.	I. Drehung.	I. bei °C.	II. Einstellung.	II. Ablesung.	II. Drehung.	II. bei C.	III. Einstellung.	III. Ablesung.	III. Drehung.	III. bei °C.
Ol. Aurantior. dulc.	Frisch, von normaler Beschaffenheit.	0,851	12°					130,0	169,6	+39,6	12°	270,0	311,8	+41,8	12°
Ol. Bergamottae Ia.	etwa 1 Jahr alt, von rein bernsteingelber Farbe u. feinstem mildestem Geruch.	0,878	„					39,9	46,7	+6,8	„	2,5	8,8	+6,3	„
		0,873	17°					130,0	136,5	+6,5	„	93,0	98,6	+5,6	„
Ol. Bergamottae IIa.	Ebenso alt als Ia, von beinahe gleicher, kaum merklich weniger hellen Farbe und etwas weniger mildem Geruch.							220,0	226,4	+6,4	„	182,0	188,0	+6,0	„
								310,0	316,8	+6,8	„	272,6	277,7	+5,1	„
		0,882	12°					130,0	149,2	+19,2	„	271,6	289,7	+18,1	„
											„	270,0	288,8	+18,8	„
Ol. Bergamottae sogen. Ia.	Frisch, von grünlich gelber Farbe, Geruch etwas herber als bei obenstehendem IIa.	0,874	„					309,7	331,7	+22,0	„	270,0	292,5	+20,5	„
								130,0	153,4	+23,4					
Ol. Lavandulae petale.	Etwa ein Jahr alt, von strohgelber Farbe und feinstem Blüthengeruch.	0,884	17°	300,5	297,2	−3,2	16,5°	nach Gladstone für eine 10″ (252mm.?) Röhre = − 20.							
Ol. Spicae ver.	1- oder 2jährig? strohgelb, von durchdringendem campherartigem Geruch.	0,912	15°	260,4	261,5	+1,1	„	130,0	131,5	+1,5	12°				
		0,919	12°												
Ol. Spicae sog. ver.	1jährig? blass strohgelb, von weniger durchdringendem Camphergeruch.			(bei Lampenlicht) 260,0	253,2	−6,8									
				259,0	252,3	−6,7									
		0,896	15°	300,5	294,4	−6,1									

Ol. Spicae sog. ver.	Frisch — Farbe und Geruch (letzterer lebhafter) wie obiges.	0,889	12°									270,5	263,5	−7,0	„
Ol. Terebinth. amer.	Frisch; in dünnen Schichten farblos, von eigenthümlich aromatischem angenehmem Geruch.	0,873	15°					310,4	319,8	+9,4	13,5°				
								309,9	319,0	+9,1	„				
								220,5	229,7	+9,2	„				
								130,6	139,7	+9,1	„				
								309,9	318,8	+8,9	„				
Ol. Terebinth. amer.	6 Jahr altes, etwas gelblich ohne Aroma.	0,899	16°	300,5	303,1	+2,6	16°								
Ol. Tereb. gallic.	Frisch, beinahe farblos, Geruch rein terpentinartig.	0,875	„	30,4	12,4	−18,2	„								
				211,0	191,5	−19,5	„								
				30,4	12,5	−17,9	„								
Ol. Tereb. german.	Aus rohem IIa austriac. selbst rectificirt, von etwas brenzlichem Fichtengeruch.	0,869	„	211,2	218,0	+6,8	„								
				30,4	37,5	+7,1	„								
Ol. templinum.	Altriechend, aber noch wasserhell.	0,872	14°					Tageslicht. 40,0	354,2	−45,8	„				
								220,5	177,0	−43,5	„				
								310,0	268,0	−42,0	„				
								Roth. hom. Licht. 40,2	3,6	−36,6	„				
								130,0	93,5	−36,5	„				
								220,0	183,5	−36,5	„				
								310,0	277,2	−32,8	„				
					II.			Röhre von 25mm. Länge.							
								Mit Hinweglassung der Bruchzahlen.							
				Roth. homog. Licht. 40	24	−16		Tageslicht. 40	20	−20					
				130	114	−16		130	110	−20					
				220	204	−16		220	200	−20					
				310	294	−16		310	290	−20					

Ungeachtet vieler Lücken glaubt Franck doch schon Schlussfolgerungen daran knüpfen zu können. So erscheint das Ol. Spicae von 0,896 specif. Gewicht offenbar als ein Destillat von der Lavendelpflanze mit französischem Terpenthinöl (vielleicht auch ein Gemisch mit dem letzteren), und das als Ia bezeichnete neue Bergamottöl als ein Gemisch von dem echten Bergamottöl mit Apfelsinenöl und, dem Geruch nach zu urtheilen, noch anderen Aurantieenölen, welche sämmtlich stark rechts drehen.

Oleum Amygdalarum amarum aethereum. Die bekannte Eigenschaft des *Bittermandelöls*, sich als ein Aldehyd (Jahresb. für 1853 S. 163) mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu vereinigen, kann nicht allein nach Tilden (Jahresb. für 1865 S. 182) sicher angewandt werden, um daraus den Gehalt an Blausäure völlig zu entfernen, sondern nach Wagner (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 285) auch zur qualitativen und quantitativen Prüfung desselben auf eine Verfälschung mit Nitrobenzol (Mirbanöl), wofür in den Jahresberichten für 1854 S. 161 und für 1858 S. 186) andere Methoden angegeben worden sind.

Man verwendet dazu eine Lösung des zweifach-schwefligsauren Natrons von 1,225 spec. Gewicht, schüttelt davon 40 Cub. Centim. mit 5 Cub. Cent. des zu prüfenden Bittermandelöls tüchtig durch einander, bringt das Volum des Gemisches mit Wasser auf 50 Cub. Cent. und dann in eine in Zehntel-Cub. Centimeter eingetheilte Burette, und überlässt es darin der Ruhe. War das Bittermandelöl rein, so erhält man eine klare Flüssigkeit, vorhandenes Nitrobenzol aber sondert sich oben auf derselben ab, und die Quantität ist dann an der Burette abzulesen, wobei die Abscheidung sehr erleichtert wird und sehr geringe Mengen von Nitrobenzol deutlicher abgelesen werden können, wenn man den 5 Cub. Centim. Bittermandelöl vorher 5 Cub. Centim. Benzin (was von der Lösung des zweifach-schwefligsauren Natrons ebenfalls nicht mit absorbirt wird) zusetzt und diese 5 C. C. nachher beim Ablesen abzieht.

Hat man sich durch diese oder andere in den angeführten Jahresberichten mitgetheilten Prüfungsmethoden überzeugt, dass in dem Bittermandelöl ein Gehalt an Nitrobenzol vorkommt, so kann die Menge desselben auch durch Vergleichung seines Volums mit dem absoluten Gewicht gefunden werden. Das reine Bittermandelöl hat nämlich bei +12°,5 ein specif. Gewicht von 1,04 bis 1,044 und wägen daher bei +12°,5 gemessen 5 Cub. Centimeter desselben 5,205 bis 5,22 Grammen, während das Nitrobenzol bei derselben Temperatur ein specif. Gewicht von 1,180 bis 1,201 besitzt und 5 Cub. Centimeter desselben daher 5,9 bis 6,0 Grammen wägen. Daher würden 5 Cub. Centimeter eines Gemisches von

75	Th. Bittermandelöl	+25	Th. Nitrobenzol	=5,39 Grammen
50	„ „	+50	„ „	=5,57 „
25	„ „	+75	„ „	=5,76 „

wägen, welche Tabelle dann approximativ auf andere Mischungsverhältnisse angewandt werden kann.

Oleum Cajeputi. Nach vielem vergeblichen Bemühen gelang es Werner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 397) doch endlich einmal, von einem Hamburger Handlungshause einige Unzen von einem schön grünen *Cajeputöl* zu bekommen, dessen grüne Farbe nicht, wie gewöhnlich, von Kupfer herrührte (Jahresb. für 1845 S. 175, für 1851 S. 141 und 1861 S. 198), was also doch wohl noch, aber selten vorkommen kann. Während die mit Kupfer gefärbt befundenen Proben 0,921 bis 0,930 specifisches Gewicht hatten und erst bei —28° erstarrten, besass die grüne kupferfreie Probe 0,937 specifisches Gewicht und einen Erstarrungspunkt von nur —24°,5.

Die durch Kupfer gefärbten Proben gaben bei der Destillation einen *Rückstand*, der aus einem sauren in absolutem Alkohol löslichen und einem neutralen in verdünntem Aether löslichen Harz bestand, und ein destillirtes farbloses Oel, welches beim Verdunsten unter einer Luftpumpe ausschliesslich nur ein saures Harz zurückliess.

Das kupferfreie Oel gab dagegen beim Verdunsten als Rückstand fast nur ein neutral reagirendes Harz, während von einem sauer reagirenden Harze nur Spuren darin zu erkennen waren.

Werner scheint dieses kupferfreie Oel für echt zu halten, indem er aus obigen Beobachtungen den Schluss zieht, dass „jedenfalls wohl das Auftreten des neutralen Harzes durch eigenthümliche innere Verbindungen die grüne Farbe des Cajeputöls bedinge".

Diese dunkle Vorstellung dürfte sich bei einer genaueren Untersuchung des Oels vielleicht dadurch aufgeklärt haben, dass dasselbe in der Art, wie Benzon (Jahresb. für 1861 S. 200) angibt, verfälscht war.

Oleum Rorismarini. Eine eigenthümliche Verfälschung des *Rosmarinöls* ist von Martin (Journ. de Ch. med. 5 Ser. III, 198) beobachtet worden, nämlich mit etwa 15 Procent gewöhnlichem Campher (!). Ein Parfumeur hatte davon eine grössere Menge aus dem Handel bezogen und dieselbe zur Verfeinerung rectificirt, wobei er aber einen Ausfall von 15 Proc. bekam. Bei der Erforschung dieses Ausfalls zeigte sich der Campher überall in der Destillirblase und dem Helm krystallinisch angesetzt. Durch den Geruch war der Campher in dem Oel nicht zu erkennen. Die Verfälschung ist daher eben so täuschend als lohnend, indem der Campher ungefähr nur halb so viel kostet wie das Oel.

Möglicherweise war dieses Rosmarinöl von der Insel Lesina in Dalmatien bezogen, auf welcher, wie Unger (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 481) jetzt berichtet, gleichwie auch auf den benachbarten Inseln, diese alle dürren und steinigen Berg-Abhänge überziehende und duftende Labiate,

Rosmarinus officinalis, schon lange ein Gegenstand der Industrie gewesen ist, indem man schon dort Rosmarinöl und Aqua Reginae Hungariae daraus bereitet und weithin versendet, worin eine immer weiter sich ausdehnende Erwerbsquelle der Bewohner

besteht, welche bereits Verbesserungen in der Cultur der Labiate und der Destillation des Oels in Anspruch nimmt.

Oleum Rosarum. Ueber den Ursprung, die Herkunft, Gewinnung, Beschaffenheit, Prüfung und die statistischen Verhältnisse des *Rosenöls* hat Dr. Baur in Constantinopel (N. Jahrbuch für Pharmacie XXVII, 1—20) sehr interessante und um so werthvollere Mittheilungen gemacht, da er Gelegenheit gehabt hat, darüber sowohl an Ort und Stelle genaue und sichere Beobachtungen als auch in seinem Laboratorium chemische Versuche damit anzustellen. Sie schliessen sich an die im Jahresberichte für 1859 S. 170 mitgetheilten Angaben von Menshausen & Holstein, berichtigen und erweitern aber dieselben, gleichwie viele Angaben anderer Autoren.

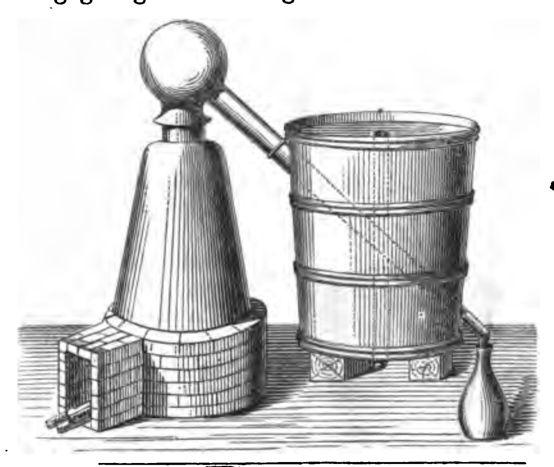
Mag immerhin hier und dort etwas Rosenöl bereitet werden, so hat doch die eigentliche Industrie mit demselben für die ganze Welt so gut wie ausschliesslich nur ihren Sitz in und bei den Dörfern, welche unter dem 25 bis 26 Grade südlicher Länge und 42 bis 43 Grade nördlicher Breite in dem herrlichen von der Tundscha durchflossenen Thale am südlichen Abhange des Balkans in der europäischen Türkei belegen sind, und in deren Mittelpunkte am Fusse eines der höchsten Gipfel jenes grossen Gebirgszuges die bulgarische Stadt *Kisanlik* (Kasanlik, Kesanlik) liegt, welche daher auch das allererste Emporium für das Rosenöl hat werden und bleiben können. Weiter unten wird diese als die fast alleinige Quelle des Rosenöls im Handel noch ausführlicher motivirt werden.

Die auf jenem beschränkten Theile der Erde für die Bereitung des Rosenöls angebaute Rosenart ist weder die Rosa moschata und Rosa sempervirens, welche meist als Ursprung angegeben und angenommen worden sind, noch die Rosa centifolia, Rosa provincialis etc., sondern sie betrifft die

Rosa damascena Miller in einer noch unbestimmt gelassenen Spielart, zu deren Ermittelung Baur lebende Stöcke an H. v. Mohl in Tübingen gesandt hat, der sie auch nach gehöriger Entwickelung in seinem Garten sicher botanisch festzustellen verspricht und von welcher auch in dem Garten von Baur's Eltern zu Blaubeuren bei Ulm, worin sie sehr gut fortkommt, genauere Kenntniss genommen werden kann.

Die somit noch fragliche Spielart der Rosa damascena ist gerade kein schöner Strauch. Man zieht ihn heckenförmig in den Plantagen und düngt ihn wenig. Er wird über 6 Fuss hoch und ist mit theils wagrechten und theils zurückgekrümmten Dornen bewaffnet. Seine Blumenkronen, welche er im Mai und Juny entfaltet, sind ziemlich gross, stets halbgefüllt, hellroth, selten und, wie man glaubt, zum Nachtheil für den Gehalt an Oel weiss; sie stehen zu mehreren, aber nie straussartig zu vielen, an einem Zweig beisammen und verbreiten ihren lieblichen Geruch meilenweit. Die Mittheilung der noch etwas specielleren botanischen Diagnose von Baur dürfte zweckmässig bis auf H. v. Mohl's Bestimmung aufgeschoben bleiben.

Für die *Bereitung* des Rosenöls werden die eben entfalteten Blumenkronen (häufig auch mit dem Kelch) vor Sonnen-Aufgang abgeschnitten, jedoch allemal nur so viele derselben, wie möglichst frisch an demselben Tage destillirt werden können, und wird selbst die Portion davon, welche nach Abnahme der Menge für die erste Destillation übrig bleibt, so lange in einem Keller ausgebreitet, bis sie zu den sich daran schliessenden Destillationen an die Reihe kommt, bei denen ein Zusatz von Kochsalz zur Erhöhung des Siedepunkts nicht gemacht wird, und eben so sind auch alle anderen zur Vermehrung der Ausbeute oder Verbesserung des Oels geprüften Behandlungen der Blüthen, z. B. das bekannte Einsalzen, so unzweckmässig befunden, dass man schon lange bei einer einfachen Destillation der Blüthen mit Flusswasser stehen geblieben ist. Der nun hierzu angewandte Apparat, welcher *Lambic* genannt wird, präsentirt sich vollständig genug in dem folgenden Holzschnitt:



Derselbe ist mithin sehr einfach, lässt aber doch nach vieljährigen Erfahrungen für seinen Zweck durchaus nichts zu wünschen übrig. Baur vergleicht ihn mit wandernden Ziegelbrennöfen, weil man an bequemen und zuweilen wechselnden Orten davon mehrere theils einzeln und theils zu 2 neben einander aufstellt, wo man ja nur für die dahin gebrachten Geräthschaften den unteren Feuerraum zur Heizung in roher Weise aufzumauern nöthig hat. Die nach oben allmälig engere Destillirblase und der Helm sind aus verzinntem Kupfer und die Kühlröhre aus blossem Zinn verfertigt. Die Fugen werden mit auf Zeugstreifen gestrichenen feuchten Lehm geschlossen. Zur Feuerung dient Holz aus den nahen Wäldern des Balkans, und als Vorlage eine langhalsige Flasche von 4,5 Oken (79 Oken = 78 Zollpfund) Inhalt. Von der Grösse der Blase und des Helms kann man sich leicht dadurch einen Begriff machen, dass für jede Destillation 10 Oken Rosenblumen und 20 Oken Flusswasser in dieselbe eingebracht werden, um dann davon 2 jener Vorlagen voll ölreiches Rosenwasser (*Gül suju*) abzuziehen, wozu eine Zeit von etwa 2 Stunden erforderlich ist. Die dann von den erschöpften Blüthen in der Blase abfliessen gelassene und noch sehr angenehm nach Rosen riechende Flüssigkeit wird zur Destillation einer neuen Portion Blüthen als Wasser

mit benutzt. Von den sämmtlichen, nach einander erhaltenen und vermischten Portionen des ölreichen Rosenwassers wird nun etwa $^1/_6$ abdestillirt und die dabei zurückbleibenden $^5/_6$ ebenfalls zur Destillation neuer Blüthen als Wasser mit benutzt, während das davon abdestillirte $^1/_6$, wenn man es in den damit bis oben hin angefüllten Vorlagen ruhig und jedenfalls in einer Temperatur über +15° 1 bis 2 Tage lang stehen lässt, oben auf das wahre Rosenöl (*Güljag* genannt, von *Gül* die Rose und *Jag* das Oel) ganz klar abscheidet; hat man es aber, namentlich unter +15°, sich nicht lange genug abscheiden und klären gelassen, so enthält es etwas Wasser, in Folge dessen es nach dem Abnehmen bald trübe wird und das Ansehen einer Verfälschung bekommt. Zum Abnehmen des gehörig abgesonderten Oels dient ein kleiner Blechtrichter mit langem Stiel und unten sehr feiner Oeffnung, dessen Form und Anwendung aus dem nebenstehenden Holzschnitt leicht aufgefasst wird, der ihn in natürlicher Grösse vorstellt und den ich hier einschalte, weil ein solches Trichterchen von Blech oder wohl besser von Glas auch bei uns zu ähnlichen Zwecken sehr dienlich zu seyn erscheint. — Das von dem Oel befreite und damit jedenfalls völlig gesättigte Wasser besitzt einen höchst angenehmen und starken Rosengeruch und ist unter dem Namen *Gül suju* zu Speisen, Augenwasser etc. sehr beliebt.



Die Destillation der Rosenblüthen in den sämmtlichen Plantagen dauert etwa 3 Wochen, und findet darin während dieser Zeit eine eben so ausserordentlich geschäftige wie geräuschlose und sowohl für die Existenz der Einwohner als auch für die Staatscasse höchst bedeutungsvolle Bewegung und Thätigkeit Statt.

Die *Ausbeute* an Rosenöl vermag Baur nicht ganz genau anzugeben, aber er glaubt nach seinen Beobachtungen den Schluss ziehen zu sollen, dass die Blüthen im Durchschnitt 0,04 Procent ihres Gewichts davon liefern, also ein wenig mehr, wie Menshausen & Holstein angeben. Es war Baur zu langweilig, die grosse Menge von Blüthen zu zählen, welche bei speciellen Versuchen eine bestimmbare Menge von Oel geliefert haben würde, und dies um so viel mehr, da bekanntlich Gehalt und Ausbeute an Oel gleichwie bei anderen Gewächsen durch verschiedene Umstände (Lage und Boden der Plantagen, Witterung, Bereitungsweise etc.) sehr

ungleich ausfallen können, von denen Baur hier die folgenden specieller bespricht. Die grösste Menge Oel liefern die Rosen aus den Plantagen an den südlichen und südöstlichen Abhängen des Gebirges, und an höher belegenen Orten geben sie weniger, aber stärker gefrierendes (d. h. an Rosencampher reicheres) Oel als in den Niederungen. Ist ferner der Boden in den Plantagen arm an Humus und wird er spärlich gedüngt, so liefern die darin gewachsenen Rosen weniger, aber an Rosencampher reicheres und daher leichter gefrierendes oder krystallinisch erstarrendes Oel, während auf humusreichen Boden gewachsene Rosen mehr, aber weniger gefrierendes Oel geben. Konnten sich die Rosenknospen bei kühlem und feuchtem Wetter langsam entwickeln und waren sie dann zur Zeit des Einsammelns nicht den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so gewähren sie eine reiche Erndte an einem nur schwach gefrierenden Oel; erfolgt aber die Entwickelung der Knospen bei klarem Himmel und hoher Temperatur, so liefern die Blüthen weniger und um so viel mehr Rosencampher enthaltendes Oel, dass der Erstarrungspunkt um $2^{\circ},5$ differiren kann. Werden die Rosenblumen mit hartem Quellwasser destillirt, so erhält man ein an Rosencampher reiches, trübes und wenig angenehm riechendes Rosenöl, und daher verwendet man überall zu den ersten Destillationen weiches Flusswasser und für die sich daran schliessenden Destillationen sowohl die von den erschöpften Blüthen ablaufende Flüssigkeit, als auch das mit dem Rosenöl überdestillirte und davon abgeschiedene Wasser, welches ausserdem noch, wie leicht einzusehen, durch seinen Gehalt an Oel die Ausbeute an demselben nicht unbedeutend vergrössert.

Die alljährlich in allen Plantagen erzielte Menge von Rosenblüthen schätzt Baur im Durchschnitt auf 7 Millionen Pfund und liefern dieselben mit ein Paar Tausend in Bewegung gesetzten Destillations-Apparaten 3000 bis 4000 Pfund Rosenöl. Selten einmal steigt die Ausbeute auf 6000 Pfund, wie solches z. B. im Jahr 1866 der Fall war.

Der *Preis* des Rosenöls, wofür es die Producenten verkaufen, ist je nach dem Ausfall der Erndte ein verschiedener. Man erhandelt dasselbe von ihnen nach Metigallen (1 nahe = 77 Gran und 104 = 1 Pfund à 500 Grammen) und nach Piastern (1 nahe = 2 Sgr.). Im Jahr 1855 kostete 1 Metigall 18 und 1866 (offenbar wegen der ausserordentlichen Erndte) nur 13 Piaster. Nehmen wir nun den Einkaufspreis des Rosenöls im Durchschnitt zu 18 Piaster, so würden die Producenten zusammen allein durch ihre Rosenöl-Industrie alljährlich eine Summe von 374,400 bis 499,200 Thaler baares Geld einziehen, von der natürlich die von Baur nicht abgeschätzten Productionskosten abgezogen werden müssen, wenn man den reinen, aber deshalb doch sehr erheblichen Gewinn erfahren wollte.

Wie lockend nun auch dieserwegen die Einführung der Rosenöl-Industrie in andere Länder an geeignet erscheinende Localitäten, z. B. in Deutschland, an den Abhängen des Schwarzwaldes und

Odenwaldes, wo die Rose gut fortkommt, hervortreten mag, so verspricht sich Baur davon doch gar keinen lukrativen Erfolg, weil alle die dazu nöthigen Bedingungen (Klima, Boden, Genügsamkeit und Thätigkeit der Bewohner, Billigkeit der erforderlichen Materialien etc.) nicht leicht anderswo sich so günstig zusammenfinden, wie gerade am Balkan, der z. B. das Brennholz ganz umsonst dazu liefert. In Indien, Arabien und Persien existirt keine Rosenöl-Industrie; ein Brussa-Rosenöl hat es nie gegeben, und der einstmalige Versuch, bei Adrianopel das Rosenöl zu produciren, ist bald wieder aufgegeben worden. In Algier und dem südlichen Frankreich (Nizza und Grasse) wird allerdings Rosenöl destillirt, aber nur so wenig und im Verhältniss seiner untergeordneten Güte so theuer, dass Baur diese, selbst dem örtlichen Verbrauch bei Weitem nicht entsprechenden Quellen des Rosenöls nur der Cusiosität wegen erwähnt. Wäre also damit Erhebliches zu erwerben, so würde diese Industrie sich sowohl hier längst ausgedehnt haben, als auch noch anderswo versucht worden seyn, und vermag Baur zu ihrer Verlegung vom Balkan und Concurrenz überall keinerlei Veranlassung einzusehen. Aber daraus folgt nun ganz klar, dass das Rosenöl des Handels in allen Welttheilen einerseits so gut wie allein nur aus der begrenzten Quelle vom Balkan stammt und daher den Namen *Türkisches Rosenöl* mit vollem Rechte führt, und anderseits dass dafür vielleicht niemals eine andere Quelle existiren wird.

Constantinopel ist nun der zweite Stapelplatz für das Rosenöl, wohin dasselbe von Kisanlik gelangt und von wo aus es dann nach allen Ländern der Welt versandt wird, *en gros* in plattrunden und mit einem kurzen Halz versehenen Flaschen von verzinntem Kupfer (Cuncumas), welche 1—10 Pfund Rosenöl enthalten, und *en detail* in kleinen netten Flacons von Glas, welche ungefähr 15 Tropfen Rosenöl einschliessen, und Baur macht insbesondere Fremde, welche solche Flacons von ihrer Reise nach dem Orient als eine Kostbarkeit mit zu Hause bringen wollen, darauf aufmerksam, dieselben nur aus ehrenhaften Häusern zu entnehmen, weil sie auf gewöhnlichen Bazars nicht allein unverhältnissmässig theuer, sondern meist auch nur mit einem verfälschten Rosenöl oder nur mit dem nachher folgenden „Oleum Schoenanthi" gefüllt seyen.

Von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des echten Rosenöls gibt Baur noch nicht viel mehr an als wie zur Beurtheilung und Prüfung desselben erforderlich ist, indem er die Ergebnisse seiner Versuche über die Zusammensetzung der Bestandtheile des Oels, die Verwandlung derselben in einander und die Verbindungen des Oels mit Chlorcalcium in einer folgenden Abhandlung mitzutheilen verkündigt.

Das reine und vorsichtig destillirte Rosenöl ist farblos, wird aber sehr bald gelblich, hat 0,87 specif. Gewicht bei 22°,5, siedet bei +229°, löst sich in absolutem Alkohol und in Essigsäure, erstarrt bei +11 bis 16° und selbst noch höher durch den sich in Krystallen daraus absetzenden Rosencampher und ist ein Gemenge

oder vielmehr Lösung von diesem in einem Eläopten. Je grösser der Gehalt an Rosencampher, desto höher die Temperatur, bei welcher derselbe aus dem Eläopten schon auszukrystalliren anfängt, und ein Oel, mit dem dieses bei oder über +11° schon der Fall ist, nennt man hochgrädiges Rosenöl. Sowohl in der Erstarrungstemperatur und der Art der Krystallbildung, so wie in dem Geruch liegen nach Baur die gewöhnlichsten und bei grosser Uebung auch sichersten Kriterien der Reinheit des Rosenöls.

Der reine Rosencampher ist geruchlos, specifisch leichter wie das Rosen-Eläopten und wie Wallrath, schmilzt schon bei +33°, verdampft dann leicht und vollständig, und er verhält sich gegen den polarisirten Lichtstrahl inactiv.

Wegen der Geruchlosigkeit des Rosencamphers ist das Rosenöl als Parfüm genommen offenbar um so werthloser, je grösser der Gehalt an Rosencampher darin. Sachverständige werden diesen Umstand ohne Weiteres zu würdigen wissen, während die Auffassung und Anerkennung desselben im Handel noch lange auf sich warten lassen dürften, weil in diesem die nun nicht mehr richtige Ansicht herrscht, dass der Rosencampher oder vielmehr die dadurch bedingte Krystallisirbarkeit des Rosenöls ein Wächter der Reinheit des Rosenöls sey, und man kauft und verkauft daher dasselbe noch immer um so theurer, bei je höherer Temperatur es durch Ausscheidung des krystallisirten Rosencamphers erstarrt. Allerdings ist der Rosencampher ein characteristischer natürlicher Bestandtheil des Rosenöls, aber allein kann die leichte Krystallisirbarkeit des Oels nicht über seine Echtheit entscheiden, wie bei einem campherarmen Oel, denn einerseits hat man sie durch Einbringen von Wallrath oder einem anderen blättrig krystallisirenden Fett häufig genug zu realisiren versucht und anderseits das Oel auch mit anderen ätherischen Oelen verfälscht.

Die *Prüfung* des Rosenöls ist also auf die Ermittelung der Zusätze von sowohl blättrig krystallisirenden Fetten als auch von anderen flüchtigen Oelen, Essigsäure und von Alkohol zu richten.

Für die künstliche Hervorbringung der leichten Krystallisirbarkeit dürfte wohl kaum eine andere Substanz benutzt werden als Wallrath, wie solches auch schon lange bekannt gewesen, und kann derselbe, wenn er darin bereits auskrystallisirt ist, nach Baur von geübten Augen schon durch eine genaue Betrachtung erkannt werden. Der Wallrath ist nämlich specifisch schwerer als das Oel, er bleibt also darin nicht suspendirt wie der Rosencampher, sondern er setzt sich in der Ruhe zu einer festen Kruste ab; noch suspendirt zeigt er beim Schütteln des Oels eine eigenthümliche irisirende Schlierenbildung (Verwebung der Blätter?) und bei der Behandlung des Oels in einer Centrifugalmaschine findet man ihn in wenig Minuten auf dem Boden des Oels zusammengetrieben. Bestimmt wird jedoch der Wallrath erkannt, wenn man die (nöthigenfalls durch Abkühlen zur Ausscheidung gebrachten) Krystalle aus dem Oel rein absondert: während der Rosencampher schon bei +33° schmilzt und dann völlig wegdunstet, schmilzt der Wall-

rath erst bei +50° und bewirkt beim Erhitzen auf Papier einen Fettfleck, was beides, wenn er mit Rosencampher gemischt seyn würde, natürlich erst nach dessen Wegdunstung beobachtet werden kann und wodurch auch eine Einbringung von Palmitinsäure etc. leicht zu erkennen ist. Durch den Fettfleck würde man auch irgend ein hineingebrachtes fettes Oel erkennen.

Wegen der leichten Erkennung solcher Beimischungen finden dieselben immer seltener Statt, wogegen Verfälschungen und Substitutionen mit anderen flüchtigen Oelen um so häufiger geschehen und um so schwieriger nachzuweisen sind, in welcher letzteren Beziehung ich hier zunächst an das erinnere, was darüber in den Jahresberichten für 1849 S. 166, 1859 S. 171, 1864 S. 230 und 1866 S. 341 nach Guibourt, Hager und Redwood mitgetheilt worden ist.

Was zunächst die Oele aus Rosenholz und Santelholz anbetrifft, so erklärt Baur deren Verkennung im Rosenöl durch den Geruch von Jedem, der sie nur einmal gerochen habe, für eine reine Unmöglichkeit. Wer sie also nur durch den Geruch erkennen lernen will, muss sich daher jene seltenen Oele echt zu verschaffen suchen und mit ihrem Geruch im Vergleich zum echten Rosenöl vertraut machen. Auf diese Weise soll man sich auch befähigen können, die allergewöhnlichste Verfälschung mit dem raffinirten Rauhbartöl, welches ich gleich nachher unter dem Namen „Oleum Schoenanthi“ aufführen werde, zu erfahren. Dieses Oel wird nach Baur dem fertigen Rosenöl in allen möglichen Verhältnissen bis zu 90 Procent nur einfach zugesetzt, aber niemals, wie sich angegeben findet, auf die Rosenblüthen gebracht und dann mit dem Rosenöl davon abdestillirt. Gleichwie Redwood erklärt auch Baur die Prüfung des Rosenöls darauf mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Jod für durchaus unbrauchbar. Dagegen hat Baur einen wesentlichen Unterschied darin gefunden, dass das Rauhbartöl den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkt, das Rosenöl aber in einer Schichte von 100 M. M. denselben um 4° nach Rechts dreht. Inzwischen besteht darin eine Prüfung, welche, wie Baur sich wohl richtig ausdrückt, nicht Jedermanns Sache sey, weil die sichere Erkennung eines so schwachen Exponenten, wie 4°, viele Uebung und Sorgfalt erfordere, und weil man sich des Rosenöls wegen allein wohl nicht leicht den dazu nöthigen kostbaren Prüfungs-Apparat, wie ich einen solchen im Jahresberichte für 1844 S. 72, nach Ventzke im Holzschnitt vorgestellt und beschrieben habe, anschaffen werde (vgl. Franck S. 342). Und aus Allem folgert Baur, dass man ein Rosenöl als nicht echt zurückzuweisen habe, welches nicht den lieblichen reinen Rosengeruch besitze, welches ferner in einer dünnwandigen Glasröhre bei +12°,5 nicht in Zeit von 5 Minuten schön krystallinisch erstarre und welches nicht jene Rotation um 4° nach Rechts zeige.

Um sich endlich eine gewisse Sicherheit von vorn herein zu verschaffen, räth Baur, sich mit seinen Bezügen von Rosenöl an

anerkannte Firmen des Orients (in Constantinopel?) zu wenden, wiewohl er auch dafür keine Garantie übernehmen will.

Zur Prüfung des Rosenöls auf eine mögliche Vermischung desselben mit Alkohol hat Baur die Fuchsinprobe (vgl. S. 340 dieses Berichts) mit gutem Erfolg angewandt. Eine solche Verfälschung ist jedoch Baur noch nie vorgekommen. In Bezug darauf hat er gefunden, dass 85procentiger Alkohol nur das Eläopten löst und dadurch den in Alkohol kalt unlöslichen Rosencampher zur Abscheidung bringt, dass sich das Rosenöl aber mit absolutem Alkohol klar mischen lässt, sich mithin nur ein solcher Alkohol zur Verfälschung anwenden lasse und dass endlich Wasser das Oel aus der Mischung wieder abscheidet (was nach Gmelin's Handbuch der Chemie nicht der Fall seyn soll) und dafür nebst etwas Rosenöl den Alkohol daraus aufnimmt, in Folge dessen es dann auch den Geruch nach Weingeist besonders deutlich erkennen lässt.

Als eine Möglichkeit erwähnt Baur auch eine Verfälschung mit Essigsäure, weil diese sich damit mischt, dabei ihren Geruch verliert und die Krystallisirbarkeit des Oels erhöht. — Dieselbe dürfte sich aber wohl schon durch ihre saure Reaction auf Lacmuspapier verrathen, namentlich wenn man es befeuchtet hineintaucht.

An die hier gemachten Mittheilungen über die Gewinnung und Prüfung des Rosenöls von Baur knüpft Wilhelm (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 229) verschiedene Bemerkungen:

Zunächst macht er für die Destillation ergänzend darauf aufmerksam, dass bei derselben die Abkühlung des Rohrs im Kühlfasse nicht unter +20° getrieben werden dürfe, weil das Oel sonst erstarren und sich darin festsetzen würde.

Dann erklärt er die Destillation der Rosenblätter mit etwa der doppelten Menge von Wasser für unausführbar, weil sich die Rosenblätter sehr leicht am Boden der Destillirblase festsetzten (und offenbar dadurch einer trocknen Destillation mit brenzlichen Producten unterliegen), zur Verhinderung dieses Uebelstandes man daher in die Destillirblase einen verzinnten durchlöcherten Boden so einlege und darauf die Rosenblätter schütte, um zwischen demselben und dem Boden der Blase stets eine 1/2 bis 1 Zoll hohe Flüssigkeitsschicht zu unterhalten, welche das Anbrennen einfach und sicher verhindere, und weil ausserdem die Rosenblätter bei der Destillation stets mit Wasser ganz bedeckt seyn müssten, so könne auch die doppelte Menge von Wasser unmöglich dabei ausreichen.

Während Baur das Destillat als „ölreiches Rosenwasser" bezeichnet, ist es nach Wilhelm „Rosenwasser mit aufschwimmendem Rosenöl", und nach dem Letzteren soll man es in einer Florentiner Flasche auffangen, durch deren bekanntlich vom Boden aus daran hinaufgehender und oben abwärts gebogenen Röhre das erstere fortwährend abfliesse, und damit dasselbe keine darin suspendirte Oeltröpfchen mitführe, soll man in der Florentiner Flasche einen platten Spundkork darauf schwimmen lassen, damit das aus der Kühlröhre hervorkommende Destillat darauf falle und durch

ihn verhindert werde, das Wasser in der Flasche in Bewegung zu bringen, und den man am Schluss der Destillation in die Blase bringe, um daraus das von ihm eingesogene Oel wieder mit abzudestilliren. Wilhelm behauptet ferner, dass es Niemand einfallen würde, das Oel noch einmal zu destilliren, sondern dass man das dabei abgeschieden erhaltene Rosenwasser in so weit als es keine anderweitige Verwendung finde, bei der Destillation neuer Rosen aus bekannten Gründen mit in die Blase bringe.

In Betreff einer Verfälschung des Oels macht Wilhelm die wohl zu beachtende Bemerkung, dass man wegen einer solchen selbst dann noch nicht sicher seyn könne, wenn man dasselbe persönlich vor der Destillirblase der Producenten aufnehme, weil die feinsten und am schwierigsten nachweisbaren Verfälschungen dadurch geschehen, dass man die zum Zusatz bestimmten Oele schon mit in die Destillirblase bringe und zur innigeren Vereinigung mit abdestillire, was zu verrathen die Producenten natürlich keine Veranlassung hätten. Dass diese Art der Verfälschung wirklich ausgeübt wird, haben schon Menshausen & Holstein so wie Hanbury (Jahresb. für 1859 S. 171) berichtet, und hat daher Baur noch darüber bestimmte Rechenschaft zu geben, ob er auch bei der Beschickung der Destillirblase für das Oel, welches er irgendwo am Balkan in der europäischen Türkei an Ort und Stelle der Rosenöl-Industrie selbst aufnahm, und an dem, als völlig echt betrachtet, er dann die im Vorhergehenden mitgetheilten Eigenschaften und Prüfungen studirte, eine gründliche und strenge Controle ausgeführt habe, um seinen Angaben darüber ein unbedingtes Vertrauen zu gewähren.

Wider diese Einwürfe hat sich Baur (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 193) bereits schon zu rechtfertigen gesucht mit der allgemeinen Vorbemerkung, dass er von seinen Angaben kein Jota als unrichtig zurückzunehmen habe, und dass Wilhelm in der von ihm angegebenen Rosenöl-Fabrikation einige Berichtigungen in der Art zu machen sich erlaubt hätte, wie wenn auch er die Fabrikation am Balkan selbst gesehen habe, die aber daselbst nicht begründet seyen.

Kein Fabrikant hat in den Lambics einen durchlöcherten Boden; kein Fabrikant wendet zur Destillation von 10 Oken Blumenblätter mehr als 20 Oken Wasser an, und in Kisanlik ist das stehende Verhältniss selbst nur 10 Oken Wasser auf 10 Oken Blumen; kein Fabrikant hat im Kühlfass ein Schlangenrohr, sondern nur das in der obenstehenden Zeichnung sichtbare gerade Kühlrohr; kein Fabrikant speist das Kühlfass mit Wasser von einer gewissen Wärme, sondern nur mit kaltem Wasser, und wird dafür gesorgt, dass die Wärme des Wassers im Kühlfass nicht +20° erreiche, und kein Fabrikant wendet Florentiner Flaschen mit daran hinaufreichenden Abflussrohr zum Auffangen des Destillats an, sondern nur Flaschen, wie sie die obige Zeichnung vor dem Kühlfass darstellt, und eben so wenig wird in die Flasche ein Spundkork angebracht.

Was dann den Zusatz von Rauhbartöl zu den Rosen vor der Destillation anbetrifft, so räumt Baur ein, dass er allerdings öfter

geschehe, dass er aber diese Verfälschungsweise in seiner ersten Abhandlung aus dem Grunde nicht erwähnt habe, weil er ihr einen untergeordneten Werth beilege, indem ein so gewonnenes Oel heller gefärbt sey, schwerer krystallinisch erstarre, scharf und nach Rauhbartöl röche, kurz leicht erkannt werde, und weil die eigentliche belangreiche Verfälschung des Rosenöls damit erst in Constantinopel durch directe Mischung geschehe. Und in Rücksicht auf die Controle bei der Destillation würde es Baur für eine unbeschreibliche Bescheidenheit erklären, wenn der Beobachter bloss aufmerksam auf das seyn wollte, was aus der Blase hervorkäme und nicht auch auf das, was in dieselbe gethan würde.

In der Einleitung zu dieser Rechtfertigung vervollständigt Baur seine Angaben über die Localitäten, in welchen am Balkan das Rosenöl gewonnen wird. Die Gewinnung geschieht nämlich in den Districten Kisanlik, Carlova, Eskisaghra Tschirpan und im District Kisanlik wiederum noch specieller in den Dörfern: Tschekerbunar, Melemes, Bujukkoba, Kutschukkoba, Isowa, Demischlar, Ketschidere, Harmanlik, Rachmanli, Hadschar, Sergenli, Kossluthscha, Kowanlik, Schippka, Kisslatschdere, Oktschular, Emirli, Lischakoï, Omurdschular, Abbasch, Jenischehir, Eschektschiler, Hasskoï etc., und zwar in der von ihm mitgetheilten Art und Weise.

Oleum Schoenanthi s. *Siri*. Ueber die Beschaffenheit dieses sogenannten *Rauhbartöls*, welches, wie ich im Jahresberichte für 1859 S. 171 mittheilte, in Indien aus den Blüthen von Trachipogon Schoenanthus und vielleicht noch anderen Trachipogon- und Andropogon-Arten abdestillirt, dort *Roshé* oder *Rosé-Oil* und auf dem Londoner Markt *Oil of Ginger-Grass* oder *of Geranium* genannt wird, und welches eben daher in europäischen Ländern als wahres *Geraniumöl* betrachtet und verkauft wird, und über die Raffinirung desselben in der Türkei, um es zur Verfälschung und Substituirung des Rosenöls anwenden zu können, hat Baur (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 13) verschiedene Mittheilungen gemacht.

Nach Baur's Kundschaften soll es in der Nähe von Delhi aus den erwähnten Gräsern bereitet werden. Araber bringen es über Arabien nach Constantinopel zum Verkauf in 120 Pfund enthaltenden blasenförmigen Gefässen von verzinntem Kupfer. Der türkische Name dafür ist *Enterschah* (nach Hanbury bekanntlich dagegen *Idris Yaghi*). Im frischen Zustande ist dasselbe ziemlich dünnflüssig, hellgelb bis bräunlich, oft durch Kupfer grün gefärbt, sehr häufig und wohl meist mit einem fetten Oel (Nussöl), so wie auch mit anderen scharf riechenden ätherischen Oelen verfälscht. Die letzteren soll man darin schon durch den verschiedenen Geruch erkennen können, und die Verfälschung mit dem fetten Oel erfährt man durch Verflüchtigen von weissem Papier. Für das Zusetzen zum Rosenöl vermeidet man sorgfältig ein mit anderen Fetten und flüchtigen Oelen verfälschtes Rauhbartöl. Aber auch ein davon frei befundenes Oel muss erst noch von Kupfer und ei-

ner scharf riechenden Beimischung gereinigt oder, wie man sagt, raffinirt werden, um es dadurch dem Rosenöl in der Farbe, Geruch etc. möglichst ähnlich zu machen, namentlich auch um zu verhindern, dass es dem Rosenöl bei einem etwaigen Gehalt an Kupfer keine durch erzeugtes Kupferoxydul bedingte röthliche Farbe ertheilt. Das Raffiniren geschieht auf die Weise, dass man das rohe Oel zunächst wiederholt mit einem durch Citronensaft angesäuerten Wasser schüttelt und dann davon wieder abgeschieden in flachen und möglichst der Sonne zugänglichen Schalen so lange der Luft aussetzt, bis seine Farbe der des Rosenöls völlig gleich ist und bis es seinen anfangs erstickenden und dann scharfen Geruch möglichst in den lieblichen des Rosenöls verwandelt hat. Dieses Raffiniren und Bleichen geschieht am besten im Frühling und zu Anfang des Sommers, und je nach der Qualität des Oels können 2 bis 4 Wochen dazu nöthig seyn. Künstliche Bleichmittel können wohl die richtige Farbe bewirken aber nicht den feinen Rosenöl-Geruch hervorrufen.

Das raffinirte Rauhbartöl ist nun hellgelb und etwas dickflüssig, riecht schwach und entfernt nach Rosen, hat je nach geringerer oder stärkerer Verharzung 0,88 bis 0,92 specif. Gewicht, erstarrt noch nicht bei —20°, wird dabei aber dicker und trübe, explodirt energisch mit Jod, löst sich leicht in Alkohol, gibt mit Chlorcalcium schön krystallisirte Verbindungen, und ist gegen den polarisirten Lichtstrahl inactiv.

Je besser die Raffination des Rauhbartöls gelungen und je mehr sich Consistenz und specif. Gewicht denen des Rosenöls nähern, desto grössere Mengen kann man davon dem letzteren zusetzen, ohne dessen Erstarrungsfähigkeit zu vermindern.

Destillirt man das Rauhbartöl noch einmal, so wird es specifisch leichter, oder löst man darin Harze auf, so wird es specifisch schwerer, aber in beiden Fällen vermindert es die Krystallisationsfähigkeit des damit versetzten Rosenöls.

Baur hat endlich Gelegenheit gehabt, aus Geranium s. Pelargonium odoratissimum das ätherische Oel abzudestilliren und sich dann zu überzeugen, dass es von dem indischen Rauhbartöl durchaus verschieden ist.

Oleum Sinapis. Von dem *Senföl* hat Umney (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 25) zwei in England fabricirte Proben untersucht und die eine davon sehr stark mit Alkohol verfälscht gefunden. Die eine hatte 1,015 und die andere nur 0,966 specif. Gewicht bei 15°,56. Das letztere war also offenbar verfälscht, was sich dann auch bei einer Destillation des Oels noch weiter bestätigte: denn während echtes Senföl bei +148° siedet, destillirte aus dieser Probe schon bei etwa 93° der Alkohol davon ab, verunreinigt mit etwas Senföl. Die Reinigung des Alkohols von dem Oel ist etwas schwierig, weil er, wenn man ihn auch mit Ammoniak behandelt, dann rectificirt, nun mit Quecksilberoxyd schüttelt und wieder rectificirt, doch immer noch nach Senföl riecht.

Indem Umney dann das Oel mit 1,015 specif. Gewicht als echt betrachtet, dann 4 Mal dasselbe mit 1 Mal des spec. Gewichts vom Alkohol =0,795 zusammen addirt und das Product =4,855 durch 5 dividirt, bekommt er die Zahl 0,971, welche mit dem gefundenen spec. Gewicht des verfälschten Oels so nahe übereinstimmt, dass er dasselbe als mit wenigstens 20 Procent Alkohol verfälscht betrachtet.

Oleum Terebinthinae. Der bekanntlich aus dem *Terpenthinöl* durch Aufnahme von Wasser vorzüglich unter dem Einfluss von Säuren (Jahresb. für 1846 S. 107) entstehende

Terpin ist von Johnson (aus „Sillim. Americ. Journ. 2 Ser. XLIII, 200" in der „Zeitschrift für Chemie X, 352") auch natürlich gebildet aufgefunden worden, und zwar in der Nähe des Marks eines halb verfaulten Pinus-Stumpfes, welcher in Californien 3—4 Fuss unter der Erdoberfläche angetroffen worden war. Derselbe bildete farblose und durchsichtige Krystalle, wovon die grössten 3/8 Zoll lang, 1/2 Zoll breit und 1/16 Zoll dick waren. Bei der Analyse zeigten sie sich nach der Formel $C^{20}H^{44}O^{6}(=C^{20}H^{34}O+5\dot{H})$ zusammengesetzt.

b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

Kreosotum. An die im vorigen Jahresberichte S. 344 und hier S. 322 vorgelegten chemischen Verschiedenheiten des Phenyl-Alkohols (Steinkohlentheer-Kreosots) von wahrem *Kreosot* aus Buchentheer schliessen sich noch neue ungleiche Reactionen, welche von Rust und von Hager (Pharmaceutische Centralhalle VIII, 151) beobachtet worden sind.

Nach Rust gibt, wie schon S. 309 mitgetheilt worden, das wahre Kreosot mit Collodium eine nur etwas dickflüssige Mischung, der Phenyl-Alkohol dagegen eine steife Gelatine. Diesem nach scheint auch Hager jetzt die Verschiedenheit zwischen beiden Kreosotarten anzuerkennen, indem er dadurch veranlasst wurde, leicht ausführbare Reactionen zu erproben und gibt er nun als solche die folgenden an:

Das wahre Kreosot gibt mit dem 3- bis 4fachen Volum eines gesättigten *Barytwassers* eine nur unvollständige und trübe Lösung, während der Phenyl-Alkohol damit eine klare Lösung bildet.

Das wahre Kreosot löst sich in *Ammoniakliquor* weder kalt noch warm auf, und es sondert sich davon in der Ruhe schön gelb gefärbt und klar wieder ab, während der Phenyl-Alkohol sich zwar kalt auch nicht darin, aber in der Wärme völlig klar auflöst und sich in der Ruhe dann wieder klar und braun mit violettem Schimmer wieder abscheidet.

Das wahre Kreosot ist in verdünnter *Kalilauge* nur schwer, aber völlig klar löslich, während der Phenyl-Alkohol schon mit wenig von derselben Kalilauge eine klare Lösung gibt.

Das wahre Kreosot gibt mit *Eisenchlorid* eine grüne und später braune, der Phenyl-Alkohol dagegen eine blaue oder violette

Mischung. Das Eisenchlorid dazu wird erhalten, wenn man zu 2 Tropfen Ammoniakliquor tropfenweise Eisenchloridlösung setzt, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag gerade wieder aufgelöst hat und die nun etwas Oxychlorid-haltig gewordene Flüssigkeit mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt.

Zur Unterscheidung dieser beiden Kreosotarten schlägt Hager vor, fortan die aus Buchentheer bereitete

Kreosotum e ligno und dagegen die aus dem Steinkohlentheer dargestellte

Kreosotum e Lithanthrace zu nennen. — Aber warum will man die erstere nicht einfacher

Kreosotum purum und die andere *Alkohol phenylicus* nennen, da doch beide Körper chemisch wesentlich verschieden sind und die Gleichheit des Hauptnamens leicht zu Verwechselungen und Unsicherheiten führen kann, indem Hager's Namen doch eigentlich nur einerlei Körper aus verschiedene Materialien ausdrücken?

v. Gorup-Besanez (Buchn. N. Repertorium XVI, 371) hat ferner seine Untersuchungen über das Kreosot, wie versprochen, fortgesetzt und seinen früheren Resultaten (Jahresb. für 1866 S. 346) weitere Ergebnisse hinzugefügt, zu deren leichterer Auffassung ich daran erinnere, dass aus seinen vorigen Versuchen das *Rheinische Buchentheer-Kreosot* als eine Mischung von 2 homologen flüssigen Körpern: $C^{14}H^{16}O^{4}$ und $C^{16}H^{20}O^{4}$ hervorgegangen war, von denen der letztere den grösseren Theil davon ausmachte. Dieses Mal betreffen seine Mittheilungen die Resultate einer Prüfung des Rheinischen Kreosots mit Jod und Phosphor, wodurch Müller (Jahresb. für 1865 S. 186) mit dem englischen aus dem sogenannten *Stockholm-tar* bereiteten Kreosot ausser Methyljodür einen nicht krystallisirbaren, aber sonst der Brenzcatechusäure $=C^{12}H^{12}O^{4}$ (Jahresb. für 1854 S. 33 und für 1859 S. 11) sehr ähnlichen Körper bekommen hatte, ohne ihn sicher zu enträthseln.

Als v. Gorup-Besanez nun das Rheinische Kreosot in ähnlicher Weise, wie Müller das englische, behandelte und nach vollendeter Einwirkung den Rückstand genauer prüfte, bekam er daraus wahre Brenzcatechusäure, wonach es wahrscheinlich wird, dass das englische mit dem rheinischen Kreosot identisch ist.

Um die Brenzcatechusäure aus dem Rückstande zu erhalten, wird derselbe mit Wasser behandelt, die saure Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt, mit Bleizucker versetzt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat verdunstet, wobei es sich etwas röthlich färbt, aber farblose, sehr glänzende und durchsichtige rhombische Krystalle absetzt, durch welche es zuletzt zu einer Krystallmasse erstarrt. Wird dann diese Masse zwischen mehrere Male gewechseltem Löschpapier scharf ausgepresst und darauf vorsichtig der Sublimation unterworfen, so schmilzt sie etwas über +100° und bei +150° bis +160° sublimirt sie sich, mit Zurücklassung einer geringen Menge von einem schwarzen harzigen Körper, zu prachtvollen glänzenden Blät-

tern, welche alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Brenzcatechusäure $=C^{12}H^{12}O^4$ besassen. Die Bildung dieser Säure aus dem rheinischen Kreosot hat nach v. Gorup-Besanez für die Frage der Natur desselben ein besonderes Interesse, als sie für die homologe Reihe, zu welcher die Hauptbestandtheile des rheinischen und mährischen Kreosot gehören, ein neues Glied darbietet, und sie erklärt, wie im Holzessig (Jahresb. für 1853 S. 104) die Brenzcatechusäure vorkommen kann.

Dann hatte v. Gorup-Besanez bei seiner vorigen Mittheilung die Vermuthung ausgesprochen, dass Hlasiwetz anscheinend noch ein anderes Homologon $=C^{18}H^{24}O^4$ aus dem Guajacol erhalten haben könne, aber der Letztere sandte ihm die Ueberreste seiner Präparate aus dem Guajacol zu und damit hat sich der Erstere überzeugt, dass seine Vermuthung völlig unbegründet war.

Das Neue dieser Mittheilukg besteht also darin, dass das wahre Kreosot nach wie vor eine Mischung von vielem $C^{14}H^{16}O^4$ und wenig $C^{16}H^{20}O^4$ ist und bleibt, dass aber daraus, vielleicht aus dem ersteren, durch Jodphosphor noch ein drittes Homologon dazu, die Brenzcatechusäure $=C^{12}H^{12}O^4$, künstlich erzeugt werden kann, und wäre es sehr wünschenswerth, dass v. Gorup-Besanez den beiden das wahre Kreosot constituirenden Homologen einen geeigneten Namen gäbe, und bis dahin wollen wir in der Folge die Verbindung $=C^{14}H^{16}O^4$ *Kresaxylon* und die andere $=C^{16}H^{20}O^4$ *Kresoxylon* taufen.

Diese Resultate hat v. Gorup-Besanez auch sehr ausführlich und mit einer vorausgeschickten geschichtlichen Darstellung aller früheren chemischen Untersuchungen über das Kreosot verbunden in den „Annalen der Chemie und Pharmacie CXLIII, 129 —175“ abgehandelt, worauf ich hier hinweise.

Die Brenzcatechusäure hat auch Probst (Zeitschr. für Chem. X, 280) aus dem wahren Buchentheer-Kreosot durch schmelzendes Behandeln mit Kalihydrat hervorgebracht, worüber er weitere Mittheilungen ankündigt.

Inzwischen ist eine sehr schöne chemische Erforschung des Kreosots aus Buchentheer von Frisch (Archiv der Pharmac. CLXXXI, 9—28) ausgeführt worden, indem sie, wenn sie die chemische Natur des Kreosots auch noch nicht endgültig feststellen sollte, doch wiederum factisch darlegt, dass dasselbe ein eigenthümlicher und vom Phenyl-Alkohol bestimmt verschiedener Körper ist.

Als Frisch das Kreosot für diese Untersuchung aus Buchentheer bereitet und somit völlig echt herbeizuschaffen strebte, erfuhr er, dass die ursprünglich von Reichenbach ins Leben gerufenen Fabriken zu Blansko in Mähren und Dobriss in Böhmen nicht mehr arbeiten. Er bezog es daher aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie zu Mainz, also aus derselben Quelle wie v. Gorup-Besanez, und zwar mit einem von dem Director derselben H. Dietze unterzeichneten Begleitschreiben, worin die Herstellung aus Buchentheer und Echtheit auf Ehrenwort garantirt wurde.

Dieses Kreosot nun war eine ölige, fast farblose und nur einen geringen Stich ins Bräunliche zeigende, sich im Sonnenlicht nicht weiter färbende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,0874 spec. Gewicht bei +20°. Es roch eigenthümlich und von Phenyl-Alkohol wesentlich verschieden, löste sich vollständig in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, aber Ammoniakliquor löste davon nur eine geringe Menge mit bläulich-grüner Färbung auf, die an der Luft allmälig in dunkler grün und nach einigen Tagen in braun überging, während der darin ungelöste Theil braunschwarz wurde. Mit Schwefelsäurehydrat bildete es beim Digeriren eine rubinrothe Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser durch eingelegtes Zink farblos wurde. Die Lösung dieses Kreosots in Wasser wurde durch Eisenchlorid nur bräunlich, eine Lösung desselben in Alkohol durch eine Lösung von Eisenchlorid in Alkohol dagegen anfangs blaugrün und später dauerhaft saftgrün. Dieses Kreosot war durch Abkühlen nicht zum Krystallisiren zu bringen, selbst wenn es nach Entwässerung mit Chlorcalcium einer Temperatur von —16° ausgesetzt wurde. Es löste mehrere Salze, organische Basen und in der Wärme auch Oelsäure auf, welche beim Erkalten wieder auskrystallisirte. Von Kalilauge, selbst schwacher, wurde es leicht aufgelöst und auf die Lösung gegossener Aether nahm eine schön blaue Färbung an, die aber beim Umschütteln wieder verschwand, und blieb die Lösung in Kalilauge an der Luft stehen, so verdickte sie sich zu einer schwarzen Masse. 3 direct damit ausgeführte Elementar-Analysen gaben 73,47 73,58 und 73,55 Procent Kohlenstoff und 7,36 7,35 und 7,28 Procent Wasserstoff.

Wurde dieses Kreosot der Destillation unterworfen, so begann dieselbe bei +195°, der Siedepunkt stieg dann alsbald auf +204°, wobei der grösste Theil des Kreosots farblos überging, bis nur noch ein kleiner Theil übrig war, der sich unter Steigen des Thermometers braun färbte und dicker wurde. Wurde der bei +204° übergegangene Theil wieder rectificirt, so wiederholte sich dieselbe Erscheinung wie bei dem Kreosot direct, der grösste Theil ging bei +204° farblos über, bis am Ende das Thermometer auf +209° stieg und der Rest in der Retorte braun und dick wurde. Diese Beobachtung ist bekanntlich auch schon früher gemacht worden, und bestätigt sie also die Thatsache, dass das Kreosot nicht ganz unverändert rectificirt werden kann, sondern dass jedesmal ein kleiner Theil davon verändert und daher allemal entsprechend immer weniger unverändert wieder erhalten wird. Ein Versuch das Kreosot mit Chlorcalcium von einem etwaigen Wassergehalt zu befreien gelang nicht, indem sich dasselbe darin reichlich auflöste und die Lösung schon bei +150° anfing, unter Ausscheidung von Chlorcalcium stark zu stossen.

Der von dem Kreosot bei +204° abdestillirte Theil färbte sich im Sonnenlichte nicht, und wurde derselbe zu der eigentlichen Erforschung seiner chemischen Natur verwandt, deren Endresultat darin besteht, dass das wahre Kreosot eine Verbindung ist von 1

Atom Wasser mit 2 Atomen eines Körpers $= C^{16}H^{20}O^{4}$, in deren einem Atom 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Phenyl $= = C^{12}H^{10}$ ausgewechselt worden ist, somit also der Formel

$$C^{16}H^{20}O^{4} + C^{16}H^{18}(C^{12}H^{10})O^{4} + \dot{H}$$

entspricht, wodurch also die Annahme von v. Gorup-Besanez, nach welcher es nur eine Mischung von $C^{16}H^{20}O^{4}$ und $C^{14}H^{16}O^{4}$ seyn soll, wieder beseitigt wird, dagegen die Resultate von Hlasiwetz in so weit, als er sie thatsächlich ermittelte, eine völlige Bestätigung erfahren.

Das erste Glied, der Körper $C^{16}H^{20}O^{4}$, scheint allerdings die ölige Flüssigkeit zu seyn, welche v. Gorup-Besanez als einen Gemengtheil des Kreosots annimmt, aber das zweite Glied, der Körper $C^{16}H^{18}(C^{12}H^{10})O^{4}$, tritt auch nicht durch Halbirung der Formel als der homologe Körper $= C^{14}H^{16}O^{4}$ auf, welchen v. Gorup-Besanez als den Haupt-Gemengtheil des Kreosots betrachtet.

Der Körper $C^{16}H^{20}O^{4}$ ist dagegen entschieden die ölige Flüssigkeit, welche Hlasiwetz (Jahresb. für 1858 S. 192 etc.) isolirte und *guayacylige Säure* nannte, und die er sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen mit basischen Oxyden so vortrefflich characterisirte, dass Frisch, der sie

Kreosol nennt, alle Angaben darüber völlig bestätigt fand. Es handelte sich also jetzt noch darum, eben so klar nachzuweisen, welcher Körper damit im Kreosot verbunden vorkommt, was Hlasiwetz nicht sicher gelingen wollte.

Zur Ermittelung dieser noch offenen Frage unterwarf Frisch das bei +204° destillirt erhaltene farblose Kreosot einer 4 Mal wiederholten Elementar-Analyse mit Resultaten, welche sowohl unter sich als auch mit der Formel $C^{44}H^{50}O^{9}$ übereinstimmten. Mit dieser Formel stimmen auch sehr gut die oben schon angeführten Resultate, welche Frisch mit dem Kreosot direct, so wie auch die, welche Völckel (Jahresb. für 1853 S. 141) bei der Analyse des Kreosots erhielt, wonach dieser aber dafür eine andere Formel berechnete, dagegen nicht mit denen von v. Gorup-Besanez.

Zieht man nun von dieser Formel die des Kreosols $C^{16}H^{20}O^{4}$ ab, so bleibt ein Complex $= C^{28}H^{30}O^{5}$, dessen chemische Natur zu enträthseln war, da aber derselbe, wie schon Hlasiwetz gezeigt hatte, nicht unverändert von dem Kreosot abgeschieden werden konnte, wovon sich auch Frisch überzeugte, so blieb hier zur Entscheidung der Frage nichts anders übrig als Verwandlungsproducte aus dem Kreosot hervorzubringen, welche nicht von dem Kreosol herrühren, aber doch Aufschluss über die Natur des fraglichen Körpers gewähren konnten, und zu diesem Endzweck studirte Frisch sehr genau das Verhalten von Salpetersäure, Chlor und von Schwefelsäure dagegen.

Die Wirkung der *Salpetersäure* auf das Kreosot ist so heftig, dass man am besten das Kreosot tropfenweise zu der Salpetersäure bringt, und es resultirt dann daraus viele Oxalsäure und eine harzige Masse, aus welcher letzteren nach dem Auswaschen mit Was-

ser und weiteres Kochen mit Salpetersäure wahre Pikrinsalpetersäure $=C^{12}H^{6}N^{3}O^{14}$ erhalten werden konnte.

Wird Kreosot in *Schwefelsäurehydrat* gelöst, die Lösung digerirt und dann mit Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein mit hellgelben Nadeln durchsetztes Harz ab, wovon die gelben Nadeln *Dinitrophenylsäure* $=C^{12}H^{8}N^{2}O^{10}$ sind.

Als Frisch das Kreosot mit *Chlor* auf die Weise behandelte, dass er ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure darauf wirken liess, so bekam er als Producte zuerst ein Gemisch von Di- und Tetrachlorchinon (welche v. Gorup-Besanez's Hexachloroxylon zu betreffen scheinen) und von Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon, und alle diese Körper gingen nach einer längeren Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure schliesslich völlig in *Chloranil* $=C^{12}Cl^{4}O^{4}$ über.

Mit *Schwefelsäurehydrat* bildete das Kreosot, wie schon angeführt, beim Erwärmen eine violettrothe Lösung. Gleich nach erfolgter Lösung scheidet Wasser daraus das Kreosot wieder in Tropfen ab, hat dieselbe aber 34 Stunden lang bei $+50°$ gestanden, so hat sie sich in eine dickflüssige Masse verwandelt, welche sich völlig klar und mit rubinrother Farbe in Wasser auflöst, und in dieser Flüssigkeit fand Frisch eine ansehnliche Menge von Phenyloxydschwefelsäure $=(C^{12}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{H}\dddot{S}$ gebildet.

Ich habe diese Derivate hier nur kurz berührt, die specielle Bereitung aus dem Kreosot aber weglassen zu müssen geglaubt, weil sie ja nur eine theoretische Bedeutung für die Erklärung der Natur des Kreosots haben.

Ist es nämlich richtig, dass die Erzeugung von Pikrinsalpetersäure, Dinitrophenylsäure, Chloranil und Phenyloxydschwefelsäure nur von Phenyl $=C^{12}H^{10}$ ausgeht, so muss dieser Körper auch in irgend einer Weise darin gebunden vorkommen, und bietet offenbar die im Vorhergehenden nach v. Gorup-Besanez und Probst mitgetheilte Hervorbringung der Brenzcatechusäure aus Kreosot, welche Frisch noch nicht bekannt gewesen zu seyn scheint, einen weiteren Beleg dazu.

Zieht man nun die Formel des Phenyls (als eines integrirenden Gliedes des mit dem Kreosol vereinigten Complexes) und die Elemente von 1 Atom Wasser von dem Complex $=C^{28}H^{30}O^{5}$ ab und gruppirt man denselben dann so, dass deren besondere Existenz daraus ersehen werden kann, so erhält man die rationelle Formel $=C^{16}H^{18}(C^{12}H^{10})O^{4}+\dot{H}$ für den Körper, welchen Frisch in dem Kreosot chemisch mit Kreosol verbunden aufstellt.

Sollte sich nun auch noch nicht Jeder mit dieser Erklärung der Thatsachen völlig einverstanden erklären, so haben sie doch jedenfalls unsere Kenntniss von der Natur des Kreosots einen grossen Schritt weiter gebracht und aufs Neue bestimmt ausgewiesen, dass dasselbe ein ganz eigenthümlicher organischer Körper ist, der weder Phenyl-Alkohol $=C^{12}H^{12}O^{2}$ noch Kressyl-Alkohol (Jahresb. für 1854 S. 188) $=C^{14}H^{16}O^{2}$ seyn kann.

Von dem wahren Buchentheer-Kreosot verlangt Frisch zum Schluss noch als Merkmahle seiner Reinheit, 1) dass seine Lösung in Alkohol durch Eisenchlorid grün gefärbt werden müsse (nicht braun, wie solches beim Phenyl-Alkohol der Fall ist), und 2) dass Eisenchlorid die Lösung desselben in Wasser nicht färben dürfe (während dadurch eine Lösung von Phenyl-Alkohol in Wasser bekanntlich blau gefärbt wird).

7. Resinae. Harze.

Resina Jalapae. Ueber das *Jalapenharz* hat Haselden (Pharmac. Journ. and Transact. VI, 563) verschiedene Erfahrungen und Ansichten mitgetheilt, über die ich hier nachträglich referire, da sie für den Jahresbericht pro 1865 übersehen worden sind.

An die Bereitungsweise dieses Präparats in der Britishen Pharmacopoe von 1864 (nach welcher man wie ursprünglich die Wurzel mit rectificirtem Spiritus extrahiren, den Auszug mit Wasser vermischen, den Alkohol abdestilliren, das im Rückstande ausgeschiedene Harz mit heissem Wasser auswaschen und dann bis zur brüchigen Beschaffenheit austrocknen soll) knüpft Haselden zunächst die Bemerkung, dass man aus der rückständigen Wurzelmasse durch neue Behandlung mit Spiritus noch mehr Harz erhalten könne, dass das erzielte Harz braun gefärbt sey, und dass man es durch Behandeln seiner Lösung in Weingeist mit Thierkohle entfärben könne, wiewohl es durch diese Entfärbung etwas von seiner Wirksamkeit zu verlieren scheine, indem man das reine Harz weniger kräftig gefunden habe, wie das Pulver der Jalapenwurzel. In diesem letzten Schluss liegt jedoch wohl nur eine unrichtige Auffassung der Angaben von Bernatzik (Jahresb. für 1864 S. 50—51 und für 1865 S. 33), indem es sich dabei theils um die ungleiche Güte der Jalapenwurzel und theils ganz besonders um den Umstand handelt, dass das Harz in dem Wurzelpulver fein zertheilt und dadurch leichter assimilirbar vorkommt, wie das in Wasser unlösliche Harz für sich.

Dann suchte Haselden durch Versuche die Frage zu entscheiden, ob man das Harz nicht mit dem Spiritus, welcher in England bekanntlich (Jahresb. für 1864 S. 179) des niedrigen Eingangszolles wegen mit unreinem Methyl-Alkohol versetzt wird, billiger aber den Forderungen der Pharmacopoe entsprechend herstellen könne? Die Verwendung eines solchen Spiritus zeigte sich jedoch unzulässig, weil das Harz nicht von dem unangenehmen brenzlichen Geruch des Methyl-Alkohols zu befreien war.

Eine gute Tampico-Jalape erklärt Haselden ferner für einen werthvollen Vertreter der Vera-Cruz-Jalape (von Conv. Purga), weil er daraus eben so viel Harz wie aus der letzteren bekam, aber ohne eine solche Substitution in der schönen Weise zu begründen, wie solches Bernatzik und Vogl (Jahresb. für 1865 S. 33) gethan haben.

Gleichwie schon Heller, Hagentorn, Mayer, Spirgatis und Bernatzik die Angabe von Kayser (Jahresb. für 1844 S. 145), zufolge welcher das Jalapenharz mit concentrirter Schwefelsäure eine carminrothe Lösung gibt und sich dadurch ausser von anderen Harzen auch von Scammoniumharz unterscheiden sollte, nicht richtig fanden, hat auch Haselden gezeigt, dass das letztere ebenfalls mit der Schwefelsäure eine im Ansehen gleiche rothe Lösung gibt.

Endlich so hat Haselden die einander widersprechenden Angaben einerseits von Duncan, Thornton und Brande, welche eine von Würmern zerfressene Jalapenwurzel für unzulässig erklären, und anderseits von Christison und Pereira, nach denen die Würmer darin nur die Stärke verzehren und das Harz unberührt lassen (die Wurzeln also relativ harzreicher und wirksamer machen), zur Entscheidung einer experimentellen Prüfung unterworfen. Für diesen Endzweck bestimmte er in 2 Proben von einerlei Jalapenwurzelsorte, deren eine *gesund* und die andere von Würmern *zerfressen* war, zunächst den Gehalt an Harz und darauf aus der rückständigen Wurzelmasse die Ausbeute an einem weichen Wasserextract, und er bekam aus der

	Harz	Extract	
gesunden	19,0	25,0	Procent
zerfressenen	12,5	15,5	„

Wiewohl diese Resultate klar ausweisen, dass bei den Zerfressenen der Gehalt an Harz bedeutend verloren geht, so haben doch die Versuche einen ungewöhnlich grossen (auch wohl richtigen?) Gehalt an Harz in der gesunden und damit auch in der zerfressenen Wurzel herausgestellt.

In seinen S. 57 mitgetheilten wichtigen Nachweisungen über die Tampico-Jalape gibt Umney in einer Note an, dass aus Deutschland eine grosse Menge von

Jalapin in England eingeführt werde, was aber nichts anderes sey, als das entfärbte Harz aus entweder der Tampico-Jalape oder der Wurzel von Convolvulus orizabensis (eine solche Substitution kann aber bekanntlich schon dadurch erkannt werden, dass das Jalapin — richtiger Convolvulin — in Aether unlöslich ist, jene Substitute darin aber auflöslich sind).

e. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

1. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Aqua florum Aurantii. Bekanntlich wird das *Orangenblüthwasser* leicht schleimig und geruchlos. Reding (Journ. de Pharm. d'Anvers XXIII, 328) hat nun gefunden, dass ein so verdorbenes Wasser, wenn man es eine Zeit lang mit einem Reiserbesen peitscht, oder wenn man es mit etwas Magnesia usta schüttelt und filtrirt,

seinen ursprünglichen Geruch, Geschmack und Dünnflüssigkeit nicht allein wieder bekommt, sondern dann auch auf unbegränzte Zeit behält. Vorzugsweise empfiehlt er dazu die Behandlung mit der Magnesia.

Nach Perret (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. III, 668) kann man dieses Wasser, wenn es in der angeführten Art verdorben ist, dadurch wieder verbessern, dass man 1000 Theile davon mit 1 bis 2 Theilen Gerbsäure versetzt, damit 10 Minuten lang kräftig durchschüttelt und nun durch eine Schicht von reinem und gut ausgewaschenen Kieselsand langsam durchsickern lässt, den man in einem cylindrischen und unten eng ausgehenden Gefässe (ähnlich wie die Zuckerhutformen) über zerstossenes Glas geschichtet hat.

Auf diese Weise sollen auch alle anderen destillirten Wasser, wenn sie schleimig und geruchlos geworden sind, wieder verbessert werden können.

Aqua Picis s. *picea.* Dieses bei uns eben so selten als in Frankreich häufig angewandte Mittel ist von Hager (Pharmaceut. Centralhalle VIII, 1) in Rücksicht auf die ungleiche Bereitung desselben besprochen worden.

Nach deutschen Pharmacopoeen, welche dasselbe noch aufgenommen haben, soll man dazu gewöhnlich 1 Theil Holztheer mit 4 Theilen Wasser 2 Tage lang unter öfterem Durchschütteln stehen lassen und dann die Wasserlösung von dem Theer abklären. Die gelbliche Flüssigkeit hat, wie Hager richtig bemerkt, je nach der angewandten Sorte von Theer einen ungleich scharfen, kratzenden und sauren Geschmack und scheidet beim Aufbewahren einen durch allmälige Veränderung gewisser aufgelöster Bestandtheile immer mehr entstehenden braunen Bodensatz ab. Von den in Wasser löslichen Bestandtheilen enthält es vorzüglich Kreosot, Picamar, Holzgeist, Essigsäure etc. Nach der ursprünglichen Vorschrift soll dazu der Theer von Fichtenholz genommen werden, und es ist in Bezug auf die Bestandtheile, namentlich auf deren relatives Verhältniss gewiss nicht gleichgültig, ob man dazu jeden beliebigen Theer von anderen Hölzern verwendet, wie in neuerer Zeit geschieht.

Die Französische Pharmacopoe lässt den erwärmten Theer mit der 30fachen Menge Wasser mischen, 24 Stunden lang öfter damit durchrühren, die klare Wasserlösung nun ab- und weggiessen, wieder die 30fache Menge Wasser auf den Theer giessen, damit mehrere Tage lang unter öfterem Durchrühren maceriren, dann abfiltriren und zum medicinischen Gebrauch verwenden. Dieses Präparat enthält viel weniger Essigsäure, Holzgeist etc., schmeckt weniger scharf und kratzend, setzt aber ebenfalls allmälig braune Verwandlungsproducte ab. Zur Abhülfe dieses Uebelstandes hat nun Guiot die Bereitung eines

Liqueur de goudron ermittelt und daraus eine Specialität gemacht, woraus man ex tempore durch beliebiges Verdünnen mit Wasser sowohl das Theerwasser als jede andere Form für die Anwendung herstellen kann.

Man unterwirft 10 Theile Birkentheer mit der Lösung von 1 Theil kohlensaurem Natron in 20 Theilen Wasser der Destillation und sammelt die dabei mit dem Wasser übergehenden flüchtigeren Theile des Theers. Dann wird der Theer-Rückstand für allemal 1 Theil angewandten Theer mit 5 Liter Wasser macerirend ausgezogen, das dann klar abgegossene Wasser mit jenen abdestillirten flüchtigen Theilen vermischt, 2 bis 3 Tage lang unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen und nun filtrirt.

Das so erhaltene Präparat ist und bleibt lange klar, schmeckt und riecht characteristisch nach dem angewandten Theer und hat nichts Kratzendes in Geschmack. Zum Gebrauch als *Getränk* vermischt man davon 2 Esslöffel voll mit 1 Liter Wasser, zu *Einspritzungen* 1 Theil mit 4 Theilen, und zu *Waschungen* mit einer gleichen Menge Wasser.

Gewiss sind alle diese Formen wesentlich von einander verschieden, aber ohne specielle Untersuchung derselben kann ihrer Ungleichheit noch kein genügender Ausdruck gegeben werden.

2. Chartae medicatae.

Charta antimiasmatica densata s. *crassa* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 110) eine Art dicker Pappe, welche viel langsamer verglimmt, wie alle anderen gewöhnlichen antimiasmatischen Papiere, und welche daher von Aerzten häufig verordnet wird. Er gibt dazu folgende Vorschrift:

R. Chartae bibulae albae Grm. 120

Macera in aquae fervidae quantitate sufficiente, interdum agitando, ut fiat puls, quae leni pressione ab aqua, magna ex parte, liberata contundendo in mortario commisceatur cum pulvere e

Kali nitrici Grm. 60
Rad. Belladonnae
Herb. Stramonii
Herb. Lobeliae infl.
Fol. Digitalis ana Decigrm. 6.
Myrrhae
Olibani ana Grm. 10

commixto. Massa obtenta preli ope in tabulas crassitudinis Millimetri redacta siccetur et in resegmina longiora dividatur.

Charta sinapinata nennt Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 325) eine neue Sinapismusform, welche in Frankreich unter dem Namen *Moutarde en feuilles* als eine Specialität von Rigollot (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VI, 269) besondere Epoche macht, und welche einmal den Beweis führen dürfte, dass nicht jede Specialität verdammt und verworfen werden müsse, sondern dass sie zu den allerdings wenigen gehören wird, welche sich davon auch bei uns einmal einführen werden. Sie ist eine verbesserte Auflage des

Mustard Paper von Cooper, welches in Papierstücken bestand, welche auf der einen Seite mit einem mit Gummi versetzten

Auszuge der Früchte von Capsicum frutescens überstrichen worden waren, so dass, wenn diese Seite feucht gemacht und aufgelegt wurde, sehr bald Röthe und Brennen auf der Haut entstand, und welche also dadurch, dass von Senf nichts darauf oder darin war, als ein Betrug erschienen. Was dagegen Rigollot nun verfertigt und unter dem Namen

Moutarde en feuilles verkauft, ist eine gewiss sehr sinnreiche Form von schwarzem Senf, und zwar von dem Pulver desselben, aus welchem durch scharfes Pressen das fette Oel möglichst vollständig entfernt worden ist. Die neue Sinapismusform betrifft nämlich 4eckige, ungefähr 1 Millimeter dicke und 100 Quadrat-Centimeter grosse Stücke Papier, auf dessen einer Fläche die Signatur und Gebrauchsanweisung:

Moutarde en feuilles de Rigollot
Lauréat de l'école de Pharmacie de Paris.

Faire baigner la feuille dans une assiette d'eau pendent quelques secondes, la poser toute mouillée sur la peau et la fixer ensuite avec un mouchoir ou une bande de linge.

Depôts pour la vente en gros Rue St. Croix-de-la-Bretonnière 37 à Paris et dans toutes les pharmacies pour le detail.

so wie die Vorzüge und anderweitige Bemerkungen gedruckt stehen, und auf dessen anderer Seite das entölte Senfpulver in Gestalt einer sehr ebenen Schicht festsitzend angebracht worden ist. Diese Senfpulverschicht ist etwa 0,7 Millimeter dick und sitzt so fest an, dass man die Quadrate biegen kann, ohne dass sie beschädigt wird. Für den Verkauf sind allemal 12 solcher Quadrate in eine elegante Pfalzdose von Blech verpackt, und kostet eine solche en gros 1 Franc. An jedes Quadrat ist ein Bändchen geklebt, um es daran leicht aus der Dose nehmen zu können. Die Dosen tragen auf beiden Seiten dieselbe Etiquette wie die Quadrate auf der Rückseite.

Offenbar ist in dieser Weise die Anwendung des Senfs als Reizmittel eben so einfach und reinlich wie rasch und sicher an allen Orten auszuführen. Man braucht ja nur die mit dem Senfpulver bedeckte Seite der Quadrate einige Augenblicke auf einem Teller in Wasser zu tauchen und das Senfpflaster ist zum Auflegen fertig. Die Wirkung erfolgt rasch und kräftig, weil sie nicht durch das viele Oel in dem gewöhnlichen Senfpulver verzögert wird, weshalb auch die Senfschicht auf den Quadraten nicht so dick zu seyn braucht wie bei einem gewöhnlichen Senfpflaster, und sollte die Wirkung eine stärkere seyn müssen, so braucht man nur nach einer gewissen Zeit das Pflaster gegen ein neues zu wechseln. Angeblich sollen diese Quadrate auch ihre Wirksamkeit unbegrenzt lange behalten. Hager hat sie geprüft und gefunden, dass sie

nach schwachem Anfeuchten auf der Haut ankleben und schon in wenigen Minuten eine Röthung darauf hervorbringen, dass sie aber nach stärkerem Anfeuchten noch kräftiger wirken, aber dann durch Ueberbindung mit einem Tuch, was nicht dadurch beschmutzt wird, befestigt werden müssen, und will man eine schwächere Wirkung an mehreren Stellen hervorbringen, so kann man sie selbst nach einer gewünschten Einwirkung von einer Stelle auf eine andere bringen.

Nach einer Angabe von Rigollot gebraucht derselbe dazu das entölte Pulver von Senf aus dem Elsass und befestigt dasselbe auf geleimtem Papier mit einer Lösung von Caoutchouc in Schwefelkohlenstoff in der Art, dass er damit das Papier überstreicht und dann dasselbe mit dem Senfpulver übersiebt. Wegen der Befestigung desselben und der Glätte der Quadrate auf beiden Seiten glaubt Hager, dass man sie auch zwischen 2 Walzen durchgehen lasse.

Für die Befestigung des Pulvers hätte man eher die Anwendung einer Lösung von Gummi oder des Kleisters erwarten sollen. Aber Hager ist der Ansicht, dass, wenn man die Quadrate selbst herstellen wolle, man die Lösung von Caoutchouc zweckmässiger gegen eine Lösung von Colophon in Benzin vertauschen solle.

Das Senfpulver braucht man nicht einmal selbst dazu herzustellen, indem es uns in dem sogenannten *Sareptaer Senfmehl* (Jahresb. für 1862 S. 73) schon fertig und vortrefflich vorliegt, welches auch schon zu Senfpflastern sehr empfohlen worden ist, aber nicht allenthalben die wohlverdiente Beachtung gefunden zu haben scheint. Man kann es gegenwärtig schon bei allen Droguisten kaufen.

3. Emplastra. Pflaster.

Um *Pflaster* von anhaftendem Papier leicht zu befreien, wie solches bekanntlich besonders bei auf Papier zu Platten ausgegossenen Pflastern (z. B. Emplastrum fuscum) von der unteren Fläche nöthig wird und manche Schwierigkeit macht, werden aus der „pharmaceutischen Zeitung“ in der Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie 1867 S. 25 zweierlei Mittel empfohlen, denen ein Ungenannter in derselben Zeitschrift S. 75 noch ein drittes hinzufügt.

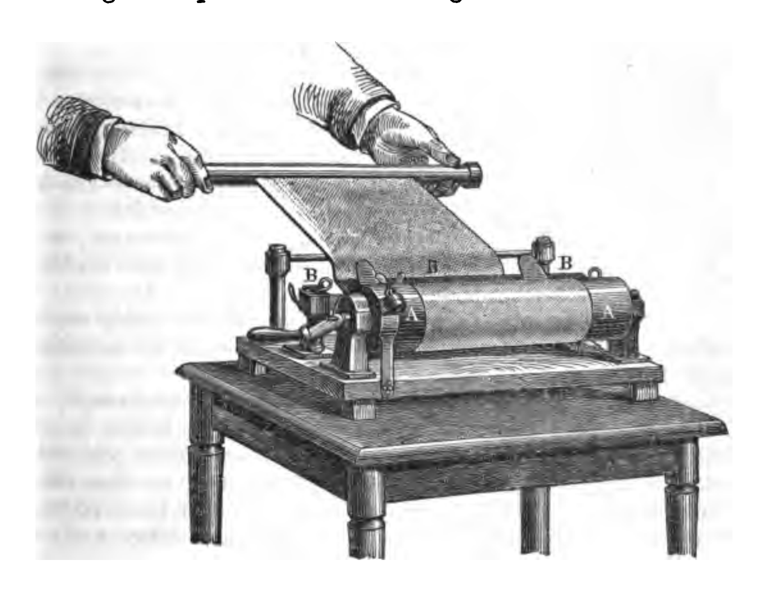
Das *eine* besteht darin, dass man die mit anklebendem Papier besetzten Stellen über einen Strom von heissen Wasserdämpfen hält, worauf sich das Papier sehr bald und leicht entfernen lässt.

Das *andere* Mittel besteht dagegen darin, dass man die Seite des Papiers, worauf das Pflaster aufgegossen werden soll, mit einer dicken Lösung von Gummi arabicum überstreicht und vor dem Aufgiessen trocknen lässt. Ist dann das Pflaster darin erstarrt und legt man es mit der Papierkapsel kurze Zeit an einen feuchten Ort, so lässt sich die letztere leicht von dem Pflaster abziehen.

Das *dritte* nur für das Emplastrum fuscum angegebene Mittel ist Benzin, womit man das anheftende Papier durchfeuchten soll, um es dann leicht von dem Pflaster abziehen zu können.

Abtheilen der Pflaster. Um den wohlbekannten Uebelständen bei der altherkömmlichen Abtheilung der Pflaster für den Handkauf (ungleich grosse und unegale Stücke, Abfälle etc.) abzuhelfen und dafür gleich grosse und geformte, so wie hübsch aussehende Stangen ungleich rascher zu erzielen, empfiehlt Dietrich (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867) Blechformen mit Einsätzen. Giesst man in diese gewogene Mengen von den Pflastern und lässt man sie darin bis zum gehörigen Erkalten stehen, so hat man nach dem Herausheben des Einsatzes in der Blechform ganz egale, gefällig aussehende, je nach dem Einsatz kleine oder grosse Stückchen, die sich sehr leicht und ohne Zerbrechen vom Bleche trennen. Dietrich benutzt zu diesem Endzweck 3 Blechformen von verschiedener Grösse, welche völlig ausreichen, deren jede mit Einsatz 20 Ngr. kostet, wofür sie der Apotheker Dietrich in Stollberg bei Chemnitz auch zu liefern sich erbietet. Ebenso benutzt Derselbe für bereits ausgerollte Pflaster 3 sehr einfache Theilmaschinen, wodurch die Stücke davon sehr leicht gleich gross erhalten werden.

Pflasterstreichmaschine von Kahler. Ueber diese neue Maschine, welche vortrefflich gearbeitet von Warmbrunn, Quilitz & C. in Berlin bereits aufs Lager genommen und auch auf die Pariser Kunstausstellung gebracht worden ist, gibt Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 198) eine genaue Beschreibung und Gebrauchs-Anweisung. Sie präsentirt sich im folgenden Holzschnitt:



Die beiden wesentlichen Theile dieser Maschine sind die bewegliche Walze A und das Lineal von massivem Stahl B, und die einfache Anwendung derselben besteht in Folgendem: Die Maschine wird mittelst einer Schraubzwinge, welche in eine unterhalb des Rahmens an der Vorderseite befindliche Klammer eingestellt wird, auf einer Tischplatte festgestellt. An der Walze A befindet sich der Länge nach eine Nuth. Diese öffnet man, legt das eine doppelt gelegte Ende des Gewebestückes über die Oeffnung und drückt das Nuthholz fest darauf. Jetzt öffnet man die Schraube a und windet mittelst der Handkurbel das Gewebe von Rechts nach Links über die Walze. Das andere Ende des Gewebes zieht man unter dem Lineal B weg und klemmt es gleichmässig, ebenfalls doppelt genommen, in den aus 2 Theilen bestehenden Halter. Durch ein einmaliges Auf- und Abrollen wird das Gewebe glatt gelegt, wobei man, wie bei der Operation des Streichens selbst, darauf achtet, dass es stets auf den vorderen, in Querbalkenlage befindlichen Eisenstab, sich straff und fest anschmiegend, aufliegt.

Die Bewegung der Walze A (d. h. die Abwindung der Leinwand während des Streichens) wird durch Anziehen der Schraube a (links der Abbildung) regulirt. Durch gleichzeitiges Vorziehen der Leinwand mittelst des Halters und allmäliges Anziehen der Schraube a findet man leicht den richtigen Grad der Spannung, der für die verschiedenen Pflaster (Empl. adhaesivum, E. Cerussae, E. saponatum) nothwendig ist. Man lässt dann die Schraube a in derselben Lage, windet langsam auf und legt den Halter über 2 Haken, welche sich an den mittleren Pfeilern vor dem Lineal befinden und schiebt die beiden auf dem Lineal sitzenden, in eine abgerundete Fläche auslaufenden Klammern dicht an den Rand des Gewebestreifens. Dadurch wird der Kasten zur Aufnahme der geschmolzenen Pflastermasse gebildet. Um das Lineal zu erwärmen, nimmt man es jetzt aus seinen Lagern, ohne an den anderen Arrangements etwas zu ändern, und versäume man nur nicht, beim Wiedereinschieben des Lineals die entsprechenden Befestigungsstifte wieder einzusetzen; auch hat man darauf zu achten, dass die untere und scharfe Kante des Lineals der Pflastermasse zugekehrt bleibt. Das Uebrige der Operation ist selbstverständlich.

Ist das Bestreichen des Gewebes zu Ende gekommen, so legt man das nun fertige Pflaster mit dem Halter über eine Stuhllehne oder einen anderen geeigneten Gegenstand, lässt die nicht verbrauchte Pflastermasse erkalten und schneidet mit einer scharfen, in Wasser getauchten Messerklinge den Pflasterstreifen unmittelbar vor dem Lineal ab.

Hager hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dass diese Maschine eine vortreffliche Leistungsfähigkeit besitzt und alle die Mängel nicht hat, welche an gewissen aller bisher construirten Streichmaschinen sämmtliche Practiker erkannten, an den übrigen aber nur der eine Praktiker und wiederum ein anderer nicht, in Folge dessen sie also alle Practiker befriedigen würde.

Emplastrum adhaesivum extensum. Da das Ausstreichen des *Heftpflasters* mit der Maschine mancherlei Unannehmlichkeiten in Gefolge hat, namentlich in kleineren Geschäften, so ist es Dallwig (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 46) gelungen, eine Pflastermasse zu ermitteln, die man mit Benzin erweichen und dann mit einem Pinsel auf Leinwand leicht gleichförmig ausbreiten kann, und die nach dem Abdunsten des Benzins ein allen Anforderungen entsprechendes Heftpflaster darbietet. Für die Pflastermasse gibt er folgendes Recept:

R. Empl. Litharg. simpl. 10 Unc.
Cerae citrinae
Sevi bovini
Sapon. domest. pulv. ana 1 Unc.
Resinae Dammarae
„ Pini ana $2^1/_2$ Unc.
M. leni calore ut fiat Massa Empl.

Für das Aufstreichen wird eine beliebige Menge von dieser Pflastermasse auf dem Wasserbade geschmolzen, dann unter Umrühren so viel Benzin hinzugesetzt, dass die Mischung nach dem Erkalten ein syrupdickes Liquidum ist. Dieses Liquidum wird dann mit einem grossen Pinsel auf geglättetem und ausgespanntem Shirting oder Leinwand gleichförmig und in genügend dicker Schicht aufgetragen, was sehr leicht geschieht; nach einigen Stunden ist dann alles Benzin davon abgedunstet und das gestrichene Heftpflaster für den Gebrauch fertig, und fügt die Redaction der erwähnten Zeitschrift nach einem mitgetheilten Stück davon hinzu, dass es allen Anforderungen wirklich entspreche.

Was von der flüssigen Pflastermasse nicht verbraucht wird lässt sich bei guter Einschliessung auch bis zum neuen Auftragen aufbewahren.

Damit das Pflaster nicht durchdringt, ist es gut, wenn man den Shirting oder Leinwand vorher mit etwas Stärkekleister schwach imprägnirt, nach dem Trocknen glättet etc. Selbstverständlich kann dieses Aufstreichen *ein* Laborant ohne anderweitige Beihülfe verrichten, und Dallwig's Vorschlag verdient offenbar alle Beachtung.

Emplastrum cantharidum. Die Schwierigkeit, das *Blasenpflaster* eben so nett auszustreichen wie das käufliche von Leperdriel und Albespeyres in Paris, deren Fabricate sich daher bekanntlich einer allgemeinen Aufnahme auch in Deutschland zu erfreuen haben, liegt nach Hegg (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1867 S. 74) nicht bloss in der dazu nöthigen Geschicklichkeit, mit der Pflaster-Maschine zu operiren, sondern besonders auch in der Mischung und der davon abhängigen Extensions-Fähigkeit des Pflasters selbst, so dass z. B. das nach der Pharm. Helv. bereitete Pflaster mit einer Maschine durchaus nicht gestrichen werden kann, weil es zu salbenartig und ohne Klebkraft ist.

Ein auch sonst vorzügliches und mit der Maschine leicht aufstreichbares Canthariden-Pflaster wird dagegen nach seinen Erfahrungen erhalten wenn man 16 Theile Colophonium, 16 Theile gelbes Wachs, 16 Theile schwarzes Pech, 3 Theile Terpenthin und 3 Theile Olivenöl l. a. zusammenschmilzt, wenn nöthig colirt, und 24 Theile Cantharidenpulver hineinrührt. Die Mischung kann dann sogleich zum Ausstreichen auf Leinwand oder Wachstuch angewandt werden. Die dann davon zum Auflegen abgeschnittenen Stücke brauchen nicht mit einem Rand von Klebpflaster versehen zu werden, sie haften doch schon genügend an der Haut.

Hegg verwendet und empfiehlt die Anwendung von einem geeigneten dünnen Wachstuch zum Aufstreichen, welches auf der Rückseite eine quadratische Eintheilung in Zollen trägt, und er hält darauf ausgestrichenes Pflaster in grösserer Menge vorräthig, die er seinen Collegen zur Abnahme offerirt.

Kräuterpflaster. Als Rickher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 175) eine grössere Menge von Emplastrum Cantharidum, Conii und Meliloti bereitet hatte, wie die Vorrathsgefässe in der Officin aufnehmen konnten, und den nicht hineingehenden Theil auf der Materialkammer verwahrte, machte er nach einiger Zeit die Beobachtung, dass die in der Officin vorhandenen Pflaster sich allmälig mit *Schimmel* bedeckten, während dieses an denselben Pflastern auf der Materialkammer nicht der Fall war, und daraus zieht er, gleichwie Hager (Jahresb. für 1866 S. 352) den Schluss, dass die Schimmelbildung nur durch Feuchtigkeit der Luft bedingt würde, und dass man die Pflaster dagegen auf der Materialkammer wohl schützen könne, dass dieses aber dadurch zu lästig werde, dass man dann jede Kleinigkeit von der Materialkammer holen müsse. Daher empfiehlt er das im vorigen Jahresberichte von Hager angegebene Aufbewahren über kaustischem Kalk in dichtschliessenden Gefässen in der Officin.

4. Emulsiones. Emulsionen.

Emulsio Balsami copaivae alcalina. In Folge der sehr zweckmässig befundenen Anwendung des

Copaivabalsams in Gestalt von Einspritzungen hat Jeannel (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 12) die folgende Mischung von bestimmtem Gehalt ermittelt und als dazu sehr geeignet unter dem Namen

Emulsion titrée officinal de copahu empfohlen: Man löst 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in 94 Theilen Wasser auf, setzt 4 Theile Copaivabalsam dazu und schüttelt bis zur gleichförmigen Emulsirung gehörig durch einander. Einige Stunden lang hält sich diese Mischung ganz gleichförmig, aber dann beginnt die Absonderung des Copaivabalsams daraus so, dass sie nach 36 Stunden schon fast vollständig erfolgt ist; durch neues Schütteln kann jedoch die Emulsion sogleich wieder hergestellt

werden. Für die Einspritzungen werden 25 Grammen von dieser Emulsion mit 75 Grammen reinem Wasser verdünnt und mit 12 Tropfen Tinctura Opii simplex versetzt. Diese Mischung, welche Hager

Injectio antigonorrhoica nennt, enthält genau 1 Proc. Copaivabalsam und 1/2 Proc. krystallisirtes kohlensaures Natron, und sie kann natürlich nach Gutbefinden auch durch weniger oder mehr Wasser stärker oder schwächer hergestellt werden.

5. Extracta. Extracte.

Bereitung der Extracte durch Anfeuchten oder Insuccation. Unter dieser Bezeichnung beschreibt Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 117) eine dem Ausziehen durch Auskochen oder heisse Infusion der Vegetabilien mit Wasser vorhergehende und die Ausbeute an Extract beträchtlich vermehrende Behandlung, welche darin besteht, dass man die angemessen zerkleinerten Vegetabilien mit Wasser zweckmässig durchfeuchtet und dann mehrere Tage lang an der Luft liegen lässt, bevor man sie mit mehr Wasser auskocht oder infundirt, und die Resultate der darüber angestellten Versuche glaubt er der Beachtung empfehlen zu sollen.

Diese Versuche wurden durch die schon lange gemachte und in Färbereien angewandte Erfahrung veranlasst, dass Farbhölzer eine stärkere Farbenbrühe und mehr Extract liefern, wenn sie vorher mit Wasser befeuchtet der Luft ausgesetzt gewesen sind. So sollen z. B. nach der „Deutschen Industrie-Zeitung 1866 S. 137“ 6 Pfund durchfeuchtetes Campechenholz nach 14tägigem Verweilen in der Luft beim Auskochen mit Wasser eine eben so starke Farbenbrühe liefern wie 10 Pfund desselben Holzes ohne jene Vorbereitung, und soll ein Pfund dieses Holzes nach einer solchen Vorbereitung 5, aber ohne dieselbe nur 4 Loth Extract geben.

Als Hager nun diese Erfahrung vergleichend mit anderen bisher üblichen Extractionsweisen, nämlich a) durch Auskochen und b) durch heisse Infusion, auf die Bereitung officineller Extracte aus holzigen und harten Vegetabilien anwandte, bekam er aus Columbo, Quecken, Süssholz und Bittersüssstengeln keine erheblich grössere Ausbeute an Extract, dagegen aus den folgenden Substanzen die zuletzt unter c) hinzugefügten grösseren Mengen:

	a	b	c	
China fusca	17,75	16,25	18,3	Proc.
Lignum Quassiae	5,66	6,00	6,33	„
Lignum campechianum	12,00	12,30	13,25	„
Radix Rhei	30,30	32,00	32,50	„
Cort. Rhamni Frangul.	21,00	23,00	24,30	„

Hager hatte die erwähnten Substanzen genügend zerkleinert, mit soviel Wasser durchfeuchtet, dass aussen daran kein Wasser sichtbar haftete, 4 Tage lang an einem kühlen Orte der Luft ausgesetzt und dann ausgekocht. Die erhaltenen Extracte wurden, gleichwie die für a und b, in Wasser wieder aufgelöst, die Lösung

filtrirt dann das Filtrat bei +60 bis 80° völlig ausgetrocknet und gewogen.

Damit unterbrach Hager seine derartigen Versuche bis auf Weiteres, weil ihm nun eine Abhandlung von Vogel (Buchner's N. Repertorium XVI, 70) in die Hände kam, zufolge welcher derselbe bei Farbhölzern und bei der Eichenlohe zu einem ähnlichen Resultat gekommen ist, so dass er diese vorbereitende Behandlung daher auch für die Bereitung officineller Extracte als vortheilhaft bezeichnet.

Die hier angedeutete Verbesserung in der Extraction vegetabilischer Substanzen erscheint mir jedoch für Farbhölzer eben so erspriesslich wie für die Bereitung officineller Extracte bedenklich. Der Grund der Mehr-Ausbeute nämlich ist offenbar kein anderer, als dass in den Materialien durch den Einfluss von Wasser und Luft (Sauerstoff) aus unlöslichen Stoffen durch Veränderung andere lösliche hervorgehen. Nun ist es bekannt, dass die Farbstoffe in den Farbhölzern aus anderen, meist wohl farblosen Körpern entstehen und dass diese Ausbildung in den zur Anwendung kommenden Substanzen noch nicht vollendet ist, sondern erst durch die Processe beim Ausziehen und Färben mehr oder weniger fortgesetzt wird, so dass bei ihnen von der Insuccation nur Vortheil zu erwarten seyn wird. Bei den officinellen Extracten scheinen mir dagegen andere Verhältnisse vorzuliegen. Hat man sich doch schon immer bestrebt, für ihre Bereitung sowohl das Ausziehen der Vegetabilien als auch das Verdunsten der Auszüge beim Abschluss der Luft auszuführen, um dadurch die Veränderung der löslichen Stoffe möglichst zu vermeiden. In Rücksicht auf dieselben würde also erst noch nachgewiesen werden müssen, dass die auszuziehenden wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien durch den längeren Verkehr mit dem Wasser und der Luft nicht allein keine Veränderung erfahren, sondern dass sie auch in der grösseren Extractmenge nach denselben Verhältnissen wie in den etwas geringeren Mengen nach gewöhnlichen Methoden vorkommen, bevor von der Insuccation für die officinellen Extracte eine Anwendung gemacht wird, um so mehr, da die Mehr-Ausbeute doch keine grosse Bedeutung hat.

Extracta narcotica. Im vorigen Jahresberichte S. 354 habe ich mitgetheilt, wie Rheinboldt es zweckmässiger gefunden habe, die narkotischen Extracte mit Zucker in Extracta narcotica saccharata zu verwandeln, anstatt sie wie nach Behrens mit Dextrin zu vereinigen. Dallwig (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 47) gibt nun an, dass nach seinen Erfahrungen die Vereinigung mit Dextrin den Vorzug habe, dass die Extracte neben leichter Löslichkeit immer ganz trocken blieben.

Extractum Cubebarum. Bekanntlich ist das *Cubebenextract* ein sehr ungleiches Präparat, je nach den verschiedenen Vorschriften dazu. Bald ist es nur ein einfaches Aetherextract, bald ein einfaches Alkoholextract etc. Nach Paul (Journ. de Pharmac. et

de Ch. 4 Ser. V, 197) soll man das zweckmässigste und wirksamste Extract erhalten, wenn dazu die zerkleinerten Cubeben der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt. Wie die 3 hinter einander erhaltenen Auszüge weiter behandelt und vermischt werden sollen, ist nicht angegeben worden. Das Extract soll eine dunkelolivengrüne Farbe haben, eine syrupförmige Consistenz besitzen und alle wirksamen Bestandtheile der Cubeben enthalten (worüber die Arbeit von Bernatzik im Jahresberichte für 1865 S. 15 nachgelesen werden kann). Das Verhältniss desselben zu Cubeben in Substanz ist 1 : 10.

Die Vorschrift zu diesem Extract kommt mit der in der Hannoverschen Pharmacopoe ziemlich überein.

Extractum Malti. Nachdem die so allgemeine und häufige Benutzung der verschiedenen Malzpräparate, mit denen Hoff seit etwa 8 Jahren als Geheimmittel ohne Zweifel sehr lucrative Geschäfte gemacht hat und noch fortwährend macht, allmälig eine wohl auch jetzt nicht mehr zu leugnende nützliche Anwendung als Heilmittel herausgestellt hatten, suchten bekanntlich schon Müller und Wagner (Jahresb. für 1862 S. 217) nach Regeln der gegenwärtigen Wissenschaft ein unter die Arzneimittel aufnehmbares *Malzextract* herzustellen, um damit jene offenbar nicht immer gleich und zweckmässig dargestellten, aber doch ungebührlich theuren Geheimmittel in würdiger Weise zu verdrängen, und die von denselben erzielten Producte scheinen allenthalben von Aerzten etc. Anerkennung gefunden und den beabsichtigten Zweck nicht verfehlt zu haben, indem Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 109) jetzt über mehrere derselben und insbesondere über ein neues Präparat dieser Art aus einer der renomirtesten Fabriken in Berlin (des Apothekers Schering, welcher 1 Pfund davon für 15 Sgr. verkauft) genauere Mittheilungen macht, welches seiner Ansicht nach vorzugsweise berücksichtigt zu werden verdient.

Schering verwendet dazu nur ein auserlesenes Luftmalz (um die durch Hitze im Darrmalz erzeugten Verwandlungsproducte, wie Caramel etc., zu vermeiden), extrahirt dasselbe mit *kaltem* Wasser und verdunstet den geklärten Auszug, damit die Bestandtheile der Luft nicht auf die gelösten Körper verändernd einwirken, im luftleeren Raume bis zur Mellago-Consistenz.

Das so bereitete Extract ist in dünner Schicht bräunlichgelb, in dicker Schicht gelbbraun, gibt mit Wasser eine etwas trübe, bräunlich gelbe und fast ganz neutral reagirende Lösung von angenehm süsslichem Brodgeschmack. Mit Chlorbarium gibt sie eine nur sehr geringe Trübung, dagegen mit Ammoniakliquor allmälig einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk, Magnesia etc. Mit etwas Salpetersäure versetzt und aufgekocht liefert sie beim Erkalten eine reichliche Abscheidung von Albuminflocken.

Die Vorzüge, welche dieses Extract vor ähnlichen aus anderen Quellen besitzt, bestehen also darin, dass es alle in Wasser löslichen Bestandtheile in einem möglichst unveränderten Zustande ent-

hält, selbst das Albumin, von dem Hager in anderen Präparaten wegen der heissen Extraction des Malzes und wegen des Einkochens über Feuer nur geringe Mengen fand. Bei einer quantitativen Analyse fand Hager in dem Malzextract von Schering

Traubenzucker	9,5	Proc.
Dextrin	13,3	„
Stickstoffhaltige Substanzen	6,2	„
Aschen-Bestandtheile	2,7	„

und ausserdem Citronensäure, Milchsäure und Aepfelsäure in nicht bestimmten Mengen.

In der Asche waren Kali und Kalkerde vorherrschend, aber sie enthielt auch Talkerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Spuren von Kieselerde. Die Phosphorsäure betrug 24 Proc. von der Asche.

Inzwischen stellte es sich nachher heraus, dass die obige Analyse mit einem Extract ausgeführt worden war, welchem man noch nicht die richtige Consistenz gegeben hatte. Ein richtiges und aus einer Originalflasche von Schering entnommenes Malzextract gab bei einer genauen Analyse (Pharmac. Centralhalle VIII, 158) dagegen:

Traubenzucker	29,8	Proc.
Dextrin	21,2	„
Stickstoffhaltige Substanzen	9,7	„
Aschen-Bestandtheile	4,1	„
Wasser (Verlust beim Verdunsten)	35,2	„

Dieses Extract hatte ebenfalls einen milden und dem frischen Brode etwas ähnlichen Geschmack.

Das in den Apotheken von München bereitete Malzextract ist ferner nach Vogel (Buchn. N. Repert. XVI, 417) ein halbflüssiger Syrup von Honigconsistenz, der süss und schwach bitter schmeckt. Vogel fand darin 17 bis 18 Proc. *Wasser* und 5 Proc. *Proteinstoffe*, und beim Verbrennen gab es 1,5 Proc. *Asche*, welche ihrerseits 31 Proc. Phosphorsäure enthielt. Wenn daher, wie gewöhnlich, Erwachsene davon täglich 2 Esslöffel voll (etwa 30 Grammen) nehmen, so bekommen sie damit nach Vogel's Berechnung täglich

Trockne Substanz	25,00 Grammen	Stickstoff	0,20 Gr.
Mineral-Bestandtheile	0,37 „	Phosphorsäure	0,15 „

Die *Trockensubstanz* betrifft offenbar ausser den Proteinstoffen im Wesentlichen Traubenzucker und Dextrin. Sie löst sich in Wasser und Alkohol trübt die Lösung, wogegen sie durch Jodlösung nicht blau gefärbt wird, in Folge dessen sie also keine unveränderte Stärke mehr enthält.

Dagegen zeigte sich bei einem von Diener in Stuttgart fabrikmässig hergestellten und unter dem Namen

Malzextract des Dr. Link in den Handel gesetzten Präparate diese Reaction mit Jod auf Stärke sehr bedeutend, woraus folgt, dass das dazu verwandte Malz in dem Keimungsprocess noch nicht so weit vorgeschritten war, dass sich alle Stärke in der Gerste in Dextrin etc. hätte verwandeln können, wie dieses bei dem Münche-

ner Extract der Fall ist. Hoppe-Seyler fand in diesem Stuttgarter Extract 32 Proc. Zucker und 36 Proc. Dextrin etc.

Die Fabrication des Malzes zu einem solchen Malzextract hat also auf die Bestandtheile einen gewissen, aber wohl nicht sehr wesentlichen Einfluss.

Extractum Carnis. Den deutschen Fabriken dieses *Fleischextracts* hat kürzlich der Apotheker Rauch in München eine neue angereiht, und macht Wittstein (Vierteljahrsschrift XVI, 206) auf dessen Wunsch die folgenden, auf Versuche gegründeten gutachtlichen Mittheilungen über das Product der neuen Fabrik.

Das Extract war steif, von naturgemässem Ansehen und Geschmack, frei von Leim und zeigte, bei einem zweckmässigen Behandeln in einer Temperatur von +100°—+105°, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, einen Wassergehalt von 20 Procent.

Wurde das Extract mit der 5fachen Menge eines 80procentigen Alkohols mehrere Stunden lang gelinde digerirt, dann 24 Stunden lang kalt stehen gelassen, die Lösung klar abgeschieden, der ungelöste Rückstand einige Male mit Alkohol nachgewaschen und jene Lösung mit diesen Nachwaschflüssigkeiten bis zu derselben Consistenz, welche das ursprüngliche Extract selbst hatte, verdunstet, so hatte der 80procentige Alkohol 66,25 Procent ausgezogen.

Das bei +100 bis 105° entwässerte Extract liess sich wegen starken Aufblähens nur schwierig einäschern, und es lieferte unter Beobachtung aller Vorsichtsregeln eine kohlefreie Asche, welche für das ursprüngliche Extract 19,3 Procent, also fast eben so viel wie der Wassergehalt betrug. In dieser Asche fand Wittstein dann Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure in solchen relativen Gewichtsverhältnissen, dass die daraus nach wahrscheinlichen Principien berechneten Verbindungen für jene 19,3 Proc. seyn würden:

Chlornatrium $= NaCl$ . . .	2,0413
Schwelfelsaures Kali $= \dot{K}\dddot{S}$ . .	0,6084
Phosphorsaures Kali $= \dot{K}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.	1,0350
Phosphorsaures Kali $= \dot{K}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.	14,0498
Phosphorsaures Natron $= \dot{Na}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,7184
Phosphorsaure Kalkerde $= \dot{Ca}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,3811
Phosphorsaure Talkerde $= \dot{Mg}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	0,3775
	19,2115

Bei dieser Berechnung wurde also alles Chlor auf Kochsalz berechnet. Die Fleischflüssigkeit reagirt sauer, der Auszug der Asche mit Wasser aber alkalisch, ohne aber kohlensaure Alkalien zu enthalten; die Basen müssen daher in der Fleischflüssigkeit zum Theil an organische Säuren gebunden seyn, welche bei dem Einäschern in der Art zerstört werden, dass deren Basen die im Uebrigen vorhandenen und zum Theil sauren Phosphate grösstentheils

in zweibasische und einem kleineren Theil nach in dreibasische Phosphate verwandeln.

Nach diesen Thatsachen formulirt nun Wittstein sein Gutachten in folgender Art: „Das Fleischextract des Hrn. Rauch besitzt alle die Eigenschaften, welche Liebig von dem nach seinem Verfahren bereiteten Präparate verlangt, verdient daher mit vollem Rechte die Bezeichnung — Nach Liebig's Methode bereitetes Fleischextract — und folglich auch von Seiten des Publicums ganz dieselbe Beachtung wie das nach derselben Methode in Südamerika bereitete Fleischextract".

Die Resultate entsprechen auch völlig allen den Forderungen, welche Liebig (Jahresb. für 1866 S. 354) an ein zulässiges Fleischextract stellt, nur nicht der, dass dasselbe gar kein Chlornatrium (Kochsalz) enthalten soll, indem Wittstein davon etwa 2 Procent darin fand, die er aber als natürlich und nicht als absichtlich hineingebracht zu rechtfertigen sucht, und zwar dadurch, dass er in der Flüssigkeit von Ochsenfleisch wiederholt schwache Reactionen auf Chlor bekommen hatte, deren Menge sich in dem Extract angehäuft vorfinden musste. Ausserdem bekommt nach ihm dieser natürliche Gehalt an Kochsalz noch einen geringen und veränderlichen Zuschuss dadurch, dass man wohl weder in Amerika noch in Europa zum Ausziehen des Ochsenfleisches destillirtes Wasser, sondern wohl nur terrestrisches anwenden werde, was kaum einmal ganz frei von Kochsalz seyn dürfte. Ein Fleischextract ohne alles Kochsalz erscheint daher Wittstein gar nicht denkbar. (Ein grösserer Gehalt an Mineralstoffen als 22 Procent und ein grösserer Gehalt an Kochsalz als 2 Procent, würde danach eine Verfälschung ausweisen.)

Die Existenz dieses Chlornatriums in dem Fleischextract erscheint inzwischen durch eine Untersuchung desselben von Deane & Brady (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 196) bis auf Weiteres etwas fraglich geworden, indem dieselben nicht Chlornatrium, sondern Chlorkalium gefunden zu haben angeben, was für die Bedeutung des Extracts als Heilmittel wohl ziemlich gleichgültig seyn könnte, aber, wenn die Beobachtung richtig wäre, in so fern sehr wichtig ist, weil man dann durch eine sichere Auffindung des Chlornatriums (neben dem natürlichen Chlorkalium) einen absichtlichen Zusatz desselben, wie gering derselbe auch wäre, nachzuweisen im Stande seyn würde, und ist es daher höchst wünschenswerth, dass die Frage: ob das Extract natürlich Chlornatrium oder Chlorkalium oder beide enthält, durch geeignete gründliche Versuche entschieden werde.

Gleichwie Wittstein haben nämlich auch Deane & Brady das betreffende Salz nicht rein isolirt und dann chemisch constatirt, sondern sie unterwarfen das Fleischextract (sowohl selbst sorgfältig mit kaltem und mit heissem Wasser bereitetes, als auch aus verschiedenen Quellen bezogenes) einer ähnlichen mikroskopischen Erforschung wie das Opium (Jahresb. für 1866 S. 109), theils direct und theils einen verdunstenden Auszug daraus mit kaltem und

mit heissem Wasser, so wie mit Alkohol, und sie erkannten darin die Krystalle von drei verschiedenen Körpern: von *Chlorkalium* $= K\bar{C}l$, von *orthophosphorsaurem* (dreibasischen) Kali $= \dot{K}\dot{\bar{H}}^2\ddot{\ddot{\bar{P}}}$ und von *Kreatin* $= C^8\bar{H}^9\bar{N}^3O^4 + 2\dot{\bar{H}}$, deren Formen sie auch in mikroskopischen Gesichtsfeldern mit Holzschnitten vorgestellt haben.

Das *Chlorkalium* konnte wegen seiner leichten Löslichkeit in dem Extract selbst nicht erkannt werden, wohl aber in einem verdunstenden Auszuge mit Wasser oder Alkohol, und zwar dann in beträchtlicher Menge. Es trat in regelmässigen, zuweilen auch prismatisch verlängerten Würfeln auf, woran bei rascher Bildung auch wohl 4 kleinere zu quadratischen Platten oder mehrere, wie von Kochsalz bekannt, treppenförmig nach einer Seite hin verwachsen waren. — Nach diesen Beobachtungen scheint mir nun die Annahme, dass das betreffende Salz wirklich Chlorkalium ist, noch keineswegs gerechtfertigt, indem selbst das vorzugsweise Auftreten von isolirten Würfeln nichts darüber entscheiden kann, da auch Chlornatrium, wie hinreichend bekannt ist, namentlich dann in isolirten Würfeln anschiesst, wenn die Flüssigkeit organische Stoffe enthält, wie solches hier der Fall ist, und besitze ich dasselbe aus einem Extract angeschossen selbst in kleinen, schönen, regelmässigen Octaëdern. Auch räumen Deane & Brady selbst ein, dass wegen der grossen Aehnlichkeit in der Krystallform ein Zusatz von Kochsalz nur schwer und das Vorhandenseyn durch eine unverhältnissmässig grössere Menge davon unter einem Mikroskop zu erkennen sey (wobei aber gewiss immer grosse und nur auf andere Weise zu entscheidende Unsicherheiten übrig bleiben dürften).

Das *orthophosphorsaure Natron* ist in Alkohol unlöslich, aber in Wasser sehr leicht löslich. Es erschien in an den Enden schief abgestumpften Prismen und Modificationen davon.

Das *Kreatin* zeigte sich sehr reichlich in prismatischen, verschiedentlich zu rectangulären Tafeln etc. abgeänderten Krystallen.

Deane & Brady haben ferner auch einige Versuche gemacht, um diese 3 Körper von einander zu trennen und dann sicherer durch ihre Form zu unterscheiden, indem es sich dabei hauptsächlich um die Trennung des Kreatins von dem orthophosphorsauren Kali handelt, welche einander sehr ähnliche Krystalle bilden, während das Chlorkalium wegen seiner Krystallform nicht zu verkennen ist. Dies gelingt so ziemlich theils mit Alkohol, worin sich das phosphorsaure Salz nicht auflöst und der Auszug damit nur Krystalle von Kreatin und von Chlorkalium gibt, und theils mit Glycerin, womit man das Extract vermischt und ruhig stehen lässt, indem sich dann Krystalle erzeugen, welche das darin leicht lösliche Kreatin und Chlorkalium nicht seyn können, sondern wegen ihrer Form offenbar das darin unlösliche phosphorsaure Salz betreffen.

Ausser diesen 3 krystallisirten Körpern bemerkten sie einmal auch noch andere Krystalle, von denen sie es unentschieden lassen, ob sie Kreatinin oder verändertes Kreatin sind. Dann erwähnen

sie als Bestandtheile des Extracts noch phosphorsaure Magnesia und wahrscheinlich auch Kreatinin und milchsaure Salze, aber als unter einem Mikroskop nicht nachweisbar. Ob ferner Ammoniak natürlich in dem Extract vorkommt, lassen sie unentschieden. Inzwischen haben sie bemerkt, dass der Fleischauszug beim Verdunsten in dem Zeitpunkte, wo er anfängt syrupförmig zu werden, eine nicht unbedeutende Menge von Ammoniak entwickelt, während das Liquidum den Geruch nach Osmazom (Braten) und eine saurere Reaction annimmt, in Folge dessen sie vermuthen, dass dasselbe aus vorhandenem phosphorsauren Ammoniak entwickelt werde.

Den durch einen Dialysator (Jahresb. für 1862 S. 100) trennbaren und nicht krystallisirbaren Theil des Extracts oder die Colloidsubstanzen desselben, welche nicht durch das Septum des Apparats gehen, betrachten Deane & Brady als ein Gemenge von einer extractartigen und einer gelatinösen Materie, welche letztere aber nicht wahren Leim betrifft, der bekanntlich in dem Fleisch nicht vorkommen darf, sondern möglicherweise den Körper betrifft, den man unter dem Namen „Chondrin“ davon unterschieden hat und dessen Lösung in Wasser durch Gerbsäure gefällt wird. Die extractartige Materie scheinen Deane & Brady als ein Verwandlungsproduct von dem vermeintlichen Chondrin durch die Hitze bei dem Verdunsten ansehen zu wollen.

Als Deane & Brady dann in einem Graham'schen Dialysator verschiedene Fleischextracte behandelten, bekamen sie daraus sehr ungleiche Mengen von Colloiden und Krystalloiden; das selbst mit kaltem Wasser bereitete Extract gab z. B. $7^1/_2$ Proc. Colloide (Chondrin etc.), während ein aus Australien bezogenes Extract davon fast 39 Proc. lieferte, und glauben sie sich nun zu der Annahme berechtigt, dass der Werth des Fleischextracts *einerseits* durch Geruch, Geschmack und Farbe, und *anderseits* durch das mittelst eines Dialysator zu ermittelnde relative Verhältniss zwischen den Krystalloiden und den Colloiden desselben in der Art bestimmt werden könne, dass es um so besser sey, je grösser der Gehalt an Krystalloiden. Inzwischen macht schon Reynolds in einer hinzugefügten Notiz die gewiss sehr richtige Bemerkung dagegen, dass die Krystalloide auch absichtlich durch Zusätze von Kochsalz etc. darin vermehrt seyn könnten, und dass man also auf ein solches relatives Verhältniss allein kein zu grosses Gewicht legen möge. — Und mir will es scheinen, wie wenn die ganze mikroskopische und dialysatorische Untersuchung wissenschaftlich eben so interessant als für die Praxis ziemlich werthlos sey.

Zur quantitativen Bestimmung des Kreatins in dem Extract empfehlen Deane & Brady das folgende Verfahren: Eine abgewogene Portion des Extracts wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht, zur Verwandlung des Kreatins in Kreatinin gekocht, dann weiter verdunstet, noch heiss mit Platinchlorid versetzt und erkalten gelassen, wobei sich nun Kreatinin-Platinchlorid $=(C^8H^7N^3O^2+HGl)+PtGl^2$ in langen Prismen aus-

scheidet, die man sammelt, wägt und auf Kreatin berechnet (100 des Doppelsalzes sind = 35,64 Kreatinin, und 100 Kreatinin = =131,83 Kreatin; und dass man jenes Doppelsalz richtig vor sich hat, bestimmt man weiter mit dem Gehalt an Platin durch Verbrennen, indem es davon 30,6 Proc. gibt).

In dem im vorigen Jahresberichte S. 354 mitgetheilten Artikel von Liebig über das Fleischextract hatte derselbe auch angegeben: dass ein Fabrikant in Darmstadt ein Extract liefere, welches 9 Proc. Kochsalz enthalte, dessen Zusatz derselbe zwar nicht verheimliche, aber nicht auf den Etiquetten an den Verkaufsgefässen bemerke. Da nun Liebig einen solchen Zusatz an einer anderen Stelle für einen absichtlichen Betrug erklärt hatte, so sucht sich Dr. Tenner (Annal. der Chem. u. Pharmac. CXLI, 265) als wahrscheinlich damit gemeinter Fabrikant dagegen zu rechtfertigen. Er selbst hatte nämlich eine Probe seines Extracts an Liebig mit dem Bemerken übersandt, dass er auf jedes Pfund Ochsenfleisch nur 1 Scrupel Kochsalz zusetze. Jetzt bemerkt er dazu, dass ein so geringer Zusatz als kein Betrug angesehen werden könne, einerseits weil dadurch ein schon steifes Extract dünner werde und darauf viel mehr Wasser, wie das Kochsalz betrüge, davon abgedunstet werden müsse, um es wieder richtig steif zu erhalten, und anderseits weil durch das Kochsalz die Haltbarkeit und das feine Arom des Extracts gesichert werde, und weil er auch, wenn man diese Vorzüge nicht wolle, ein Extract ohne den Zusatz von Kochsalz bereite und abgebe.

Der erwähnte Zusatz von Kochsalz soll nach Tenner für das Extract 5 bis 6 Procent betragen, je nachdem man das Extract aus Fleich von Kühen oder von gemästeten Ochsen bereite, von denen das erstere 3 bis $3^1/_2$ und das letztere 4 bis $4^3/_4$ Proc. Extract liefere. Aus den Analysen der Asche des Fleisches von Keller, Kletzinsky und Stölzel sucht Tenner dann nachzuweisen, dass das Extract schon normal (d. h. ohne den Zusatz) einen Gehalt an Chlorkalium oder Chlornatrium besitzen müsse.

An diese Rechtfertigung knüpft Liebig in einer Nachschrift auf S. 266 einige aufklärende Bemerkungen:

Derselbe räumt ein, dass Tenner den Zusatz von Kochsalz wohl aus unverfänglichen Gründen gemacht habe, dass er ihn aber doch nicht darin billige.

Dann sucht Liebig mit einer vergleichenden Analyse des amerikanischen Extracts und des Extracts von Tenner, wie sie von seinem Assistenten Hebberling ausgeführt worden war, welcher nämlich erhalten hatte aus dem Extract von

	Tenner	Amerika
Wasser	36,700	16
Asche	20,225	18
Verbrennliche Substanz	43,075	66,

nachzuweisen, dass der Zusatz des Kochsalzes in dem Extrac 8,52 Procent betrage, weil nach jener Analyse das Tenner'sche

Extract 11,7 Proc. Asche hätte liefern sollen, dagegen aber 20,225 oder 8,52 Proc. mehr gab.

Endlich so rechtfertigt sich Liebig über seine Behauptung, dass das Fleisch kein Kochsalz enthalte und zwar in der Art, dass dadurch die im Vorhergehenden mitgetheilten Angaben von Deane & Brady eine völlige Bestätigung erfahren. Er erinnert nämlich daran, dass er schon vor 19 Jahren nachgewiesen habe (Annalen der Chem. u. Pharmac. LXII, 340), dass die Fleischflüssigkeit reich an Kali sey und dasselbe als Chlorkalium, aber daneben nur Spuren von Chlornatrium enthalte, und dass ferner auch in dem amerikanischen Fleischextract bei vielen Analysen desselben neben dem Chlorkalium immer nur so wenig Chlornatrium gefunden worden sey, um auch sagen zu können, dasselbe wäre nicht darin vorhanden. Daraus folgt also, dass das in einem Fleischextract gefundene Chlor nicht so ohne Weiteres auf Chlornatrium berechnet werden darf, sondern dass man dazu auch das Kali und Natron in der Asche bestimmen muss, um es auf diese beiden Basen zu vertheilen, und um aus den so erhaltenen Mengen von Chlornatrium nachweisen zu können, ob der Gehalt desselben natürlich oder absichtlich zugesetzt worden ist.

Eine eben so beachtenswerthe als zuverlässige Untersuchung des nach Liebig's Methode von der Gesellschaft Fray-Bentos in Uruguay bereiteten Fleischextracts ist vom Prof. Dr. Eichhorn in den „Annalen der Landwirthschaft in den Königlich Preussischen Staaten XXV, 217—232“ mitgetheilt worden, und zwar in Gestalt eines an den Herrn Minister von Selchow gerichteten combinirten Berichts über die Resultate von 10 gleichzeitigen und von einander ganz unabhängigen chemischen Erforschungen dieses Extracts, welche von dem Letzteren in den 10 Preussischen landwirthschaftlichen Akademien und agricultur-chemischen Versuchs-Stationen zu Insterburg, Proskau, Kuschen, Poppelsdorf, Waldau, Dahme, Regenwalde und Ida-Marienhütte 1866 angeordnet und ausgeführt worden waren. Der Bericht ist sehr belehrend und mit auf die Resultate gestützten Erörterungen kritisch verfasst, aber zu umfassend, um hier in allen Einzelheiten mitgetheilt werden zu können, so dass ich mich auf die Haupt-Ergebnisse beschränken muss.

Der Bericht beginnt mit einer Vorlage über die Bereitungsweise nach Liebig und über die Beschaffenheit des Extracts, welche es nach demselben besitzen soll, was alles ich hier nach meinen Mittheilungen in den vorhergehenden Jahresberichten und im Vorhergehenden als bekannt voraussetze.

Es ist wohl selbstverständlich, dass für die Untersuchung nur das oben bemerkte Extract in Original-Gefässen verwandt wurde, und wird man aus den mitgetheilten Resultaten überrascht zu erfahren, wie dasselbe ungeachtet aus einerlei Quelle so grosse und zum Theil wesentliche Verschiedenheiten dargeboten hat.

Wegen des Geruchs und besonders wegen des Geschmacks lauten die Angaben der einzelnen Untersucher mehr oder weniger verschieden, und kann daraus wohl nur gefolgert werden, dass eine

daraus hergestellte Suppe einen von der aus frischem Fleisch bereiteten Fleischbrühe abweichenden und an gebratenes Fleisch erinnernden Geschmack besitzt, so dass die letztere wohl niemals durch die erstere wird ersetzt werden können. Dieses Resultat erscheint leicht erklärlich und würde daher für die eigentlich damit projectirten Zwecke keine besondere Bedeutung haben, wenn das Extract nur im Uebrigen gut und einigermaassen constant wäre.

Nicht unerheblich differiren ferner die in Alkohol löslichen Bestandtheile, deren Summe aber nur in Proskau (a) mit 85, in Bonn (b) mit 90 und in Regenwalde (c) mit 75procentigem und in Bonn mit absolutem Alkohol ausgezogen und nach Procenten bestimmt wurden, nämlich

(a) = 78, (b) = 69,45, (c) = 53,61 und (d) = 75 Proc.

Eine viel grössere Verschiedenheit zeigten die verschiedenen Extractproben in ihrem Procentgehalt an Wasser, Asche, organischer Substanz und Stickstoff in demselben. Das Extract gab nämlich zu

	Wasser	Asche	Org. Subst.	Stickstoff in ders.
1) Insterburg	24,11	10,55	65,34	8,75
2) dto	29,02	21,45	49,53	6,65
3) dto	18,07	13,23	67,80	7,26
4) Proskau	25,02	10,53	64,42	7,65
5) Kuschen	23,95	17,82	58,23	8,05
6) Poppelsdorff	21,87	15,56	62,57	4,93
7) Halle	18,10	—	—	9,35
8) Dahme	23,08	20,44	56,48	8,53
9) Bonn	18,72	17,28	64,00	5,60
10) Regenwalde	22,26	15,35	62,39	9,06
11) Ida-Marienhütte	25,37	17,67	56,96	9,04
12) Waldau	13,20	18,02	68,77	—

Die beiden ersten Resultate in Insterburg wurden bei dem Extract aus 2 verschiedenen Büchsen, und das dritte Resultat mit in Insterburg selbst aus Rindfleisch bereitetem Extract erhalten.

Diese Differenzen glaubt der Berichterstatter mit der Annahme erklären zu können, dass die Extracte nicht von einerlei Bereitung herrührten und dass zu derselben verschiedene Fleischarten (von jungen oder alten Rindern oder von Schafen) verwendet worden. Der Gehalt an *Wasser* schwankt zwischen 13 und 29,02 Procent! und der an *Asche* zwischen 10,53 und 21,45, während nach Liebig der erstere 16 bis 21 und der letztere 18 bis 22 Proc. betragen soll. Der Gehalt an Asche ist jedoch nicht im geraden Verhältniss grösser wie der Gehalt an Wasser geringer, in Folge dessen der Gehalt an Asche noch viel ungleicher hervortritt, wenn man ihn auf Procente von dem wasserfreien Extracte berechnet, von dem nämlich für

1) =13,90 Proc.	4) =14,65 Proc.	12) 20,53 Proc.
2) =26,49 „	5) =23,43 „	8) 26,57 „
3) =16,33 „	6) =19,92 „	10) 19,75 „

und für 11) =23,65 Proc. Der Berichterstatter ist nicht gerade

der Meinung, dass die Extracte, welche einen hohen Aschengehalt lieferten, mit Kochsalz verfälscht worden seyen, indem sich der hohe Gehalt auch aus der Zusammensetzung der Asche erklären lasse, wenn man damit die Resultate der Analysen der Aschen aus *Rindfleischbrühe* nach Keller, aus *Pferdefleischbrühe* nach Weber, aus *Rindfleisch* vom *Rinde* und *Kalbe* nach Staffel, und aus *Ochsenblut* nach Weber vergleiche, wie die folgende Uebersicht ausweise:

	KO	NaO	CaO	MgO	FeO^3	PO^5	SO^3	SiO^3	Cl
Insterburg	43,20	12,12	Spur	2,89	0,12	28,11	2,93	0,60	12,50
dto	43,71	9,53	0,52	2,22	0,22	34,88	1,95	0,89	7,56
dto	41,86	13,00	0,38	3,65	0,18	26,67	3,04	0,42	14,16
Proskau	32,23	13,62	0,95	4,64	0,77	38,08	0,46	—	11,93
Kuschen	38,50	18,35	1,07	3,03	0,45	27,44	2,75	2,97	7,01
Poppelsdorff	46,53	14,81	0,34	2,34	0,19	23,32	3,83	0,67	10,29
Dahme	39,54	14,55	1,06	2,99	0,46	34,06	0,12	1,04	7,64
Bonn	44,49	10,37	0,41	3,46	0,06	28,47	3,02	0,93	8,79
Regenwalde	44,98	13,69	0,34	3,31	0,25	28,35	0,33	0,79	10,27
Ida-Marienhütte	44,59	11,08	0,32	2,87	0,09	31,27	2,06	0,75	9,00
Rindfleischbrühe	54,44	—	1,35	2,08	0,35	31,88	3,59	—	8,63
Pferdefleischbr.	38,01	11,33	0,99	1,56	0,67	43,12	—	—	5,69
Rindfleisch	37,44	6,58	5,09	2,35	0,95	39,28	1,77	1,52	6,46
Kalbfleisch	34,41	7,96	1,99	1,45	0,27	48,13	—	0,81	6,43
Ochsenblut	7,00	56,57	0,73	0,24	7,03	4,17	1,16	1,11	28,25

Diese Procentzahlen überschreiten die Zahl 100 genau um so viel, wie Sauerstoff von den Basen für das Chlor abgezogen werden muss, der Reihe nach 2,82; 1,69; 3,19; 2,68; 1,57; 2,32; 1,86; 1,98; 2,32; 2,03; 1,94; 1,28; 1,46; 1,45 und 6,26. In der aufgeführten Kieselsäure ist auch etwas Sand mit einbegriffen.

(Ueber die Verbindungsweise der Basen mit den Säuren in dem Extract können die im Vorhergehenden, besonders nach Deane & Brady gemachten Mittheilungen einigen ergänzenden Aufschluss geben. Ref.)

Diesem Wechsel im Gehalt an Wasser und Aschenbestandtheilen entspricht natürlich immer auch ein ungleicher Gehalt an organischer Substanz und an dem in dieser vorkommenden Stickstoff, wie der letztere schon vorhin für die weichen Extracte mit aufgeführt worden ist, und um die wesentlichen Verhältnisse desselben für die Ernährung bei den Extracten besser vergleichen und beurtheilen zu können, so hat ihn der Berichterstatter auch für die *wasserfreien* (a) und für die *wasser-* und *aschefreien* (b) Extracte auf Procente berechnet:

	(a)	(b)		(a)	(b)
Insterburg	11,53	13,39	Proskau	10,47	12,18
dto	9,37	13,43	Kuschen	10,21	13,34
dto	8,69	10,71	dto	10,96	14,30
Poppelsdorff	5,60	7,02	Halle	11,42	—
Regenwalde	11,66	14,53	Dahme	11,09	15,10
Ida-Marienhütte	12,12	15,87	Bonn	6,84	8,75

Der gefundene Gehalt an Stickstoff in der reinen wasser- und aschefreien organischen Substanz variirt also zwischen 7,02 und 15,87 Procent, somit um mehr als um das Doppelte, und der Berichterstatter wagt nicht darüber zu entscheiden, ob diese so grosse und wesentliche Differenz davon herrührt, dass die Extracte aus ungleichen Fleischsorten gewonnen waren, oder ob das 32,06 Proc. Stickstoff enthaltende Kreatin darin ungleichmässig auskrystallisirt und vertheilt worden sey (dieses letztere sollte man kaum denken, da doch die Extractflüssigkeit beim Verdunsten wohl stets umgerührt wird, und geschähe dieses nicht ordentlich bis zur Erzielung einer homogen Masse, so würde es doch gewiss dringend gefordert werden müssen. Ref.).

Eine vollständige Analyse und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile ist nur in Bonn mit dem Extract vorgenommen, welche nach Procenten ergeben hat:

		Gehalt an Stickstoff
Wasser	18,725	
Fett	1,500	
Leim	10,400	1,90
Milchsäure	2,870	
Kreatin	3,500	1,12
Inosinsäure	. . .	2,58 (Inosinsäure, Kreatinin, Sarkosin, Unbestimmte Extractivstoffe)
Kreatinin	. . .	
Sarkosin (?)	. . .	
Unbestimmte Extractivstoffe	. . .	
Inosit (?)	47,026 (Inosinsäure bis Ameisensäure)	
Cekrol (?)		
Ameisensäure		
Morphatische Bestandtheile	0,215	
Mineralsubstanzen	15,697	
Sand	0,067	
	100	5,60

In *Regenwalde* wurden in dem Extract 12,302 Proc. einer dem Glutin ähnlichen Materie gefunden, von der sich 8,714 Theile in Wasser lösten und 1,599 Stickstoff enthielten, während sich die übrigen 3,588 Theile in wässrigem Alkohol lösten und 0,658 Stickstoff enthielten. Ausserdem wurden daselbst 2,907 Proc. Kreatin (mit 0,819 Stickstoff) und nur 0,033 Proc. Fett in dem Extract gefunden, während Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin und Albumin nicht darin erkannt werden konnten.

In *Ida-Marienhütte* wurden Kreatin, Kreatinin, Paralbumin, Globulin, Harnstoff, Hämatin, Hämarsäure und Milchsäure gefunden, aber nicht bestimmt, dagegen Casein, Chondrin, Glutin, Pyin, Schleimstoff, Gallenfarbstoff, Harnsäure, Zucker und Fett vergebens in dem Extract gesucht, während das Vorkommen von Glycin, Leucin, Allantoin, Taurin, Tyrosin und Hippursäure zweifelhaft blieb.

In *Poppelsdorff* wurden Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Albumin, Inosinsäure, Inosit und sehr wenig Leim in dem Extract gefunden, aber nicht bestimmt.

In *Kuschen* hat der Untersucher: Kreatin, Kreatinin, Inosinsäure und einen chondrinähnlichen Stoff gefunden, dagegen weder Inosit, noch Xanthoxyd, Harnsäure und Harnstoff.

Die Abwesenheit von wahrem *Leim* in dem Extract ist von allen Untersuchern ganz besonders betont worden, und was in der Bonner Analyse als „Leim“ und in der Regenwalder Analyse als „Glutinähnliche Materie“ aufgeführt wird, betrifft einen stickstoffhaltigen Körper von zweifelhafter Natur, der zwar durch Gerbsäure gefällt wird und sonst einige Aehnlichkeit mit wahrem Leim hat, aber derselbe doch nicht ist.

Von *Fett* haben sich in den verschiedenen Extracten nur 0,03 bis 1,5 Procent gefunden, so dass man sie fast als fettfrei betrachten kann, wodurch die grosse Haltbarkeit bedründet wird, welche alle Untersucher besonders hervorheben.

Nach diesen Resultaten glaubt der Berichterstatter annehmen zu können, dass alle untersuchten Extracte unverfälscht waren und dass ihre Lösungen die Fleischbrühe wohl ersetzen könnten, wenn man von dem Geruch und Geschmack abstrahire, wiewohl der letztere durch etwas Rindertalg und Suppenkräuter jener ähnlich gemacht werden könne. Inzwischen ist derselbe der Ansicht, dass dasselbe, ähnlich wie eine Fleischbrühe, eigentlich nicht als ein Ernährungsmaterial angesehen werden könne, weil es keine Proteinkörper enthalte, wie sie nach Lehmann der Organismus zur Ernährung bedürfe, sondern nur einfachere stickstoffhaltige Körper, von denen eine solche Bedeutung noch zweifelhaft sey. In Rücksicht auf die stickstofffreien organischen Körper, namentlich Milchsäure, und auf die Salze in dem Extract bemerkt der Berichterstatter, dass dieselben wohl keine ernährende Kraft haben könnten, dass sie aber bei der Verdauung die sehr wichtige Rolle spielten, welche schon lange davon erkannt worden wäre.

Daher ist der Berichterstatter der Ansicht, dass wenn man die dem Extract mangelnde Ernährungskraft erreichen wolle, dasselbe mit Proteinstoffen verbunden werden müsse, wie es im Muskelfleisch mit Fibrin vereinigt natürlich vorliege. Durch Vereinigung des Extracts mit Casein oder Legumin könne man also gleichsam künstliches Fleisch herstellen, durch Vereinigung mit Bohnen, Erbsen, Linsen und Brod das Fleisch selbst entbehrlich machen, und in so fern glaubt er dem Liebig'schen Fleischextract eine grosse Zukunft vindiciren zu dürfen, namentlich bei Expeditionen, im Kriege, auf Seereisen etc. etc.

Dagegen glaubt er nicht, dass das Extract bei seinem gegenwärtigen Preise zu einem solchen Zweck in unsere Küchen Eingang finden werde, namentlich nicht zum Abkochen von Gemüsen, wiewohl es in allen Fällen, wo es sich um eine rasche Herstellung einer Bouillonsuppe (wie in Gast- und Krankenhäusern) handle, immer ein schätzbares Material seyn und bleiben werde.

Der Berichterstatter glaubt endlich annehmen zu müssen, dass der gegenwärtige Preis des Extracts von 4 Thaler pro Pfund noch auf 1 bis höchstens 2 Thaler herabgesetzt werden müsse, wenn es

eine noch weitere Verbreitung, namentlich bei der ärmeren Volksklasse finden solle.

Das in der Versuchsstation zu Bonn von Karmrodt erhaltene Resultat ist von Demselben auch speciell und ausführlich in dem „Archiv der Pharmacie CLXXIX, 25“ mitgetheilt worden, und glaube ich daraus noch Folgendes berichten zu sollen. Es waren ihm dazu 2 Original-Dosen von Porcellan zugesandt worden, deren jede 227,8 Grammen Extract enthielten, während die leeren Dosen dazu 207,7 und 249,0 Grammen wogen, und an denen zu lesen stand a) mit *eingebrannter* Schrift: Extractum Carnis Liebig, Société de Fray Bentos. Uruguay. Giebert & Co. Agent général Jos. Bennert. Anvers. Extrait de viande, préparé d'apres la méthode du Professeur Liebig, und 2) mit *gedruckter* Schrift an einer aufgeklebten Etiquette: Un Kilogramme de cet extrait correspond aux matières solubles des 30 Kilogrammes de viande. En préparant la bouillon, il faut y ajouter la quantité necessaire de sel. Examiné et approuvé par les soussignés. Gez. J. v. Liebig. Dr. M. Pettenkofer.

Das Extract war braun, ziemlich zähe, besass einen kräftigen Bratengeruch, der nicht im Geringsten an verdorbenes Fleisch erinnerte, aber viel Aehnlichkeit mit dem Geruch von eingedampftem Harn hatte. Von kaltem und warmem Wasser wurde es vollständig aufgelöst, die Lösung reagirte sauer und setzte beim ruhigen Stehen nur einige flockige Theilchen (Zellen, Sand etc.) ab. Starker Alkohol löste es nur theilweise auf und der Rückstand war nach dem Trocknen eine harte und spröde Masse, die sich in Wasser leicht und mit stark saurer Reaction löste. Der *Stickstoffgehalt* der verschiedenen stickstoffhaltigen Verbindungen in dem Extract betrug 5,6 Procent. Die Analyse ergab folgende nähere Bestandtheile des Extracts nach Procenten:

Bestandtheil		Procent
Wasser		18,725
Fleischreste		0,215
Kreatin		3,500
Leim		10,400
Fett		1,500
Milchsäure		2,870
Inosinsäure		47,026
Inosit (?)	wenig	
Acrol	wenig	
Ameisensäure	wenig	
Kreatinin	wenig	
Sarkosin (?)	wenig	
Unbestimmte Extractivstoffe		
Mineralbestandtheile		15,697
Sand, zufällig		0,067

Die 15,697 Proc. Mineralbestandtheile bestanden wiederum aus

Kali	7,6900	Chlor	1,3280	Schwefelsäure	0,0480
Natron	1,7925	Talkerde	0,5985	Phosphorsäure	4,0000
Kalk	0,0700	Eisenoxyd	0,0105	Kieselsäure	0,1600

In der Asche war der Gehalt an Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure um so viel verhältnissmässig grösser, wie Chlor, Schwefel und Phosphor als Elemente organischer Verbindungen in dem Extract vorkommen.

An diese Resultate knüpft Karmrodt dann die folgenden beachtenswerthen Bemerkungen.

Die saure Reaction der Lösung des Extracts rührt von phosphorsauren Alkalien, milchsauren und inosinsauren Verbindungen her. Die nach der Vorschrift bereitete und mit Salz versetzte Lösung besass nicht den Geschmack einer frisch aus Rindfleisch bereiteten Fleischbrühe, und man glaubte ihn mit dem einer dünnen Bratensauce vergleichen zu können. Frische aus Fleisch gekochte Bouillon enthält gewöhnlich viel Fett, was den Geschmack mehr oder weniger verändert. Das Fleischextract enthält jedoch alle lösbaren Bestandtheile des Fleisches und wird es daher für die Ernährung eine gleiche oder doch ähnliche Bedeutung haben wie frische Bouillon; dass jedoch das Fleischextract denselben Nahrungseffect besitze wie die denselben entsprechende Menge von Fleisch, kann nicht angenommen werden, denn 1 Loth Extract würde hier 1 Pfund mageren Rindfleisches gleich zu setzen seyn, aber bei der Bereitung des Extracts bleiben Fibrin und viel Albumin im Rückstande, wovon das erstere 5 und das letztere bis zu 3/4 Loth für 1 Pfund Fleisch beträgt, welche somit verloren gehen, während sie doch sehr stickstoffreiche Substanzen sind und das Albumin ein vorzüglicher Nährstoff ist; auch ist das Fibrin im Fleisch junger Thiere grösstentheils verdaulich, wenn dasselbe gebraten genossen wird, so wie auch im gekochten Fleisch, wenn dasselbe zugleich mit der Suppe verspeist wird. Ob Kreatin, Kreatinin, Leim und Inosinsäure als stickstoffhaltige Körper in dem Extract den blutbildenden Nahrungsmitteln beizuzählen sind, ist noch nicht erwiesen. Dagegen scheinen die mineralischen Bestandtheile, namentlich die phosphorsauren Salze, unter Mitwirkung der extractiven Stoffe des Fleisches einen sehr wohlthätigen Einfluss auf die Blutbildung auszuüben. Der Genuss des in Wasser oder Wein gelösten Fleischextracts wird zur Kräftigung oder Stärkung des Körpers eben so gut beitragen wie frisch bereitete Fleischsuppe, und noch den Vortheil haben, dass es durch seinen geringen Gehalt an Fett angegriffene Verdauungsorgane nicht beschwert. Auf Truppenmärschen, in Feldlagern und Lazarethen, auf Schiffen, für Verwundete, Reconvalescenten und Schwache wird das Fleischextract den schon von Sachkundigen ausgesprochenen Werth bewähren. In Küchen findet es zweckmässige Verwendung zum Würzen von Speisen, wie solches mit dem amerikanischen Fleischextract in den Pariser Restaurants angeblich schon sehr ausgedehnt geschehen soll. Als Material für Fleischsuppen dürfte es sich wohl in den einfacheren Küchen vor der Hand nicht einbürgern, denn dagegen spricht der hohe Preis, das neben der Suppe fehlende Fleisch und das Vorurtheil, dass das zur Bereitung angewandte Fleisch vielleicht von kranken oder gefallenen Thieren herrühre, wiewohl

die musterhafte und reinliche Form, in welcher das amerikanische Extract geboten wird, dieses Vorurtheil sehr schwächen und selbst ganz beseitigen dürfte.

Nachdem Liebig die Darstellungsweise seines Fleischextracts selbst veröffentlicht und auch in die Baiersche Pharmacopoe aufnehmen gelassen hat, scheint dasselbe danach sehr allgemein bereitet zu werden, meist aber wohl nur im Kleinen und für den lokalen Bedarf, so dass daraus wohl keine erhebliche Concurrenz für die grossartige Fabrik Fray-Bentos zu befürchten seyn dürfte. Eine solche Befürchtung scheinen aber zwei Etablissements, das *eine* von den Herren Allen & Hanbury (einer in England sehr hochgeschätzten Firma) in London, und das *andere* von Stock in Australien, aus welchen beiden das Präparat mit der Bezeichnung „Liebig's Extract of Meat" angeboten wird, und wodurch dann ein vor Gericht entschiedener Streit hervorgerufen worden ist, dessen Geschichte in dem Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 349 und IX, 297" ausführlich zu lesen ist.

In dem zuerst erwähnten Heft dieser englischen Zeitschrift von Dec. 1866 erschien nämlich zunächst ein Artikel von den Herren Allen & Hanbury, worin sie sehr scharf gegen Liebig zu Felde ziehen wegen seiner im vorigen Jahresberichte S. 354 im Auszuge mitgetheilten Abhandlung über das Fleischextract, indem sie ihnen mit dem Zweck verfasst zu seyn erschien, um dem Publicum herausfühlen zu lassen, dass es sich nur durch Ankauf und Gebrauch des Extracts von Fray-Bentos vor Betrug sicher schützen könne, während er doch weder ein Geheimmittel noch eine Specialität daraus machen könnte, nachdem einmal durch ihn selbst, durch Pettenkofer und durch die Baiersche Pharmacopoe die Bereitungsweise des Extracts der ganzen Welt kundgegeben worden sey.

Am 20. November 1867 standen nun diese Herren, von der Compagnie zu Fray Bentos angeklagt, Liebig's Namen auf den Etiquetten an ihren Producten gemissbraucht zu haben, in London vor Gericht, wurden aber kostenlos freigesprochen.

Ein vorzügliches Fleischextract wird nach Wagner (Zeitschr. des Oesterr. Apothekervereins V, 136) auf folgende Weise erhalten:

Ein saftiges und von Knochen befreites Rindfleisch wird ohne allen Zusatz von Wasser mittelst eines Wiegenmessers möglichst fein zerschnitten, dann in ein verschlossenes Gefäss gebracht, dieses in einem geeigneten grösseren Kessel in siedendes Wasser eingesenkt und darin 4 bis 5 Stunden lang erhalten. Die unverdünnte Fleischflüssigkeit hat sich dann vollständig daraus abgeschieden, so dass man sie nun davon abcolirt und den Rest durch Auspressen der Fleischmasse dazu gewinnt. Nach dem Erkalten wird das Liquidum von erstarrtem und abgesondertem Fett befreit und unter stetem Rühren in gelinder Wärme so weit verdunstet, dass das erzielte Extract 1 Theil von 16 Theilen Fleisch beträgt. Dasselbe ist nach dem Erkalten etwas gelatinös, riecht intensiv nach guter

Fleischbrühe und ist so haltbar, dass es nach 4 bis 5 Wochen noch nicht die geringste Veränderung zeigte.

Die Vortheile dieser Bereitung bestehen darin, dass man eine 8 Mal geringere Menge von Flüssigkeit für die Verdunstung und doppelt so viel Extract bekommt wie nach der Bairischen Pharmacopoe (Jahresb. für 1864 S. 236).

Im Uebrigen schwärmt Wagner nach seinen Erfahrungen nicht für ein solches Fleischextract, sondern er glaubt, dass es sich nur da empfehle, wo die Bereitung einer guten Fleischbrühe zu viele Zeit in Anspruch nehme, wie z. B. im Kriege und auf Schlachtfeldern. Für Spitäler hat es seiner Ansicht nach gar keinen Zweck, weil darin Gelegenheit und Zeit genug vorhanden sey, um stets über eine kräftige Suppe verfügen zu können, und Humanitäts-Anstalten es niemals weder an kräftigen Arzneien noch an kräftigen Nahrungsmitteln fehlen lassen dürften. Auch im bürgerlichen Leben glaubt Wagner eine kräftige Fleischsuppe dem Fleischextract vorziehen zu müssen, weil dieselbe nicht allein von jeder Hausfrau hergestellt werden könne, sondern auch kaum mehr als das Fleisch dazu koste. Die hier anstatt des Fleischextracts anzuwendende Suppe soll aber der sogenannte englische

Fleischthee (Beef tea) seyn, wofür in der „Zeitschr. d. Oesterr. Apothekervereins I, 52“ unter dem Namen verbesserte Fleischbrühe für Kranke die folgende Vorschrift gegeben worden ist:

Sorgfältig abgehäutetes, von Knochen und Fett befreites Ochsenfleisch, am besten von der Lende, wird in $1/4$ bis $1/2$zöllige Würfel zerschnitten, in einem geeigneten Topf oder Flasche mit einer gleichen Gewichtsmenge kaltem Wasser übergossen, das Gefäss fest mit Blase überbunden, in einem anderen Gefässe in siedendes Wasser eingesenkt und das Wasser dieses Wasserbades 12 Stunden oder so lange darin im Sieden erhalten bis die Fleischwürfel völlig ausgezogen, trocken und zerreiblich geworden sind. Die Fleischbrühe wird dann abfliessen gelassen, mit etwas Salz versetzt und entweder so genossen oder mit Milch und Zucker vermischt getrunken, was sich namentlich bei Kindern empfiehlt. — Wagner glaubt, dass man das Salz und auch etwas Grünzeug dem Fleisch sogleich vor dem Kochen im Wasserbade zusetzen könne.

6. Linimenta. Linimente.

Linimentum rubefaciens et anodynum anglicum. Ist nach Mayet (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXIII, 327) eine von Morny in den Handel von Paris gebrachte Mischung von 15 Theilen Ammoniakliquor, 10 Theilen Chloroform, 15 Theilen Campher, 5 Theilen Opiumtinctur und 75 Theilen 90procentigem Alkohol. Dasselbe röthet die Haut in einigen Minuten und lindert Nervenschmerzen sehr gut.

Linimentum saponato-chloroformatum s. *Opodeldoc chloroformatum* wird nach Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 352) erhal-

ten, wenn man 2 Theile trockner *Butterseife* in 20 Theilen höchst rectificirtem *Weingeist* auflöst und die filtrirte Lösung mit 3 Theilen *Chloroform* vermischt.

Linimentum Styracis ad Scabiem Dallwigii will ich eine Mischung nennen, in Gestalt welcher Dallwig (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 47) den Storax als Mittel gegen Krätzmilben nach eigner Erfahrung eben so zweckmässig als mit dem besten Erfolge anwendet. Dieselbe wird nach folgendem Recept hergestellt:

R. Styrac. liquid. pts 9
Olei olivar. pts 2
Alkoh. Vini ptm 1
M. D.

7. Olea cocta. Gekochte Oele.

Oleum vesicans. Im Jahresberichte für 1862, S. 204, habe für dieses neue, unter dem Namen *Feu belge* in die Thierarzneikunde eingeführte äusserliche Reizmittel die ursprüngliche Bereitungsweise von Gille mitgetheilt. Derselbe (Journ. de Pharmacologie de Bruxelles XXII, 61) hat sie dann dahin abgeändert und fixirt, dass er die vermischten Pulver von 30 Theilen Canthariden und 15 Theilen Euphorbium zweimal nach einander, jedesmal mit 500 Theilen Leberthran auf einem Wasserbade extrahiren lässt, und er berichtet, dass das so hergestellte Oel sich bei der Anwendung so bewährt habe, dass davon 1865 allein in der Brüsseler Thierarzneischule schon 84 Pfund verbraucht worden seyen.

Inzwischen hatten Walthery (am angef. O. XXI) und Bonnewyn (das. XXII, 18) einige Vorschläge zu einer angeblich zweckmässigern Bereitung gemacht: der Erstere hatte empfohlen, die Menge des Euphorbiums auf's Doppelte (also auf 30 Theile) zu erhöhen und für sich erst mit der 5fachen Menge 85procentigen Weingeists in gelinder Wärme zu extrahiren. Diesen Auszug solle man dann mit dem auf +100° erhitzten Leberthran vermischen und das Erhitzen bis zur Verflüchtigung des Weingeists fortsetzen. Darauf solle man den von dem Euphorbium bei der Behandlung mit Alkohol gebliebenen unlöslichen Rückstand mit den gepulverten Canthariden vermischen, dieses Gemisch mit dem in Alkohol löslichen Theilen des Euphorbiums bereits imprägnirten Lebenthran 24 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln heiss digeriren, den Thran nun abfliessen und auspressen lassen und endlich filtriren. Der Letztere (Bonnewyn) empfiehlt dieses Verfahren dahin noch abzuändern, dass man den Weingeist-Auszug von Euphorbium erst dann dem Thran zufügt, wenn damit der Rückstand von Euphorbium und das Cantharidenpulver extrahirt worden ist, und nun erst den Weingeist davon wegdunstet.

Gille will nun zwar nicht in Abrede stellen, dass nach diesen Vorschlägen wohl ein stärker wirkendes Präparat erzielt werde, aber er bemerkt dazu, dass dasselbe umständlicher herzustellen sey

und theurer zu stehen komme, dass es nach Polet's Erfahrung oft zu stark wirke und selbst gefährlich werden könne, so dass man es mit Leberthran verdünnen müsse, und er sucht daher seine Bereitungsweise als eine vorzüglichere aufrecht zu erhalten, um so mehr, da die Professoren Delwart und Gérard, so wie andere Thierärzte, nach den Erfolgen der Anwendung das Präparat von ihm für ein rasch, energisch und sicher wirkendes Mittel erklären, was daher nichts zu wünschen übrig lasse.

8. Pastae. Pasten.

Pasta gummosa. Zur Bereitung dieser Pasta theilt Leube (N. Jahrbuch der Pharmac. XXVIII, 205) eine Vorschrift mit, die er beim Apotheker Döbele in Lausanne kennen gelernt hatte, dann in seiner Apotheke einführte und nun mittheilt, weil sie sich nicht allein immer vortrefflich bewährt habe, sondern auch von Jedem, der noch nie die Pasta gemacht hätte, ausgeführt werden könne.

Man löst 2 Pfund Gummi arabicum in 4 Pfund Wasser auf, bringt die Lösung in einen blanken Messingkessel, setzt 2 Pfund fein gestossenen Zucker und das Weisse von 12 Eiern hinzu, stellt den Kessel auf ein mässiges Feuer und beginnt sogleich stark zu rühren, und darf dieses Rühren nun nicht eher ausgesetzt werden, als bis die Masse eine Consistenz erreicht hat, dass man sie in Kapseln ausgiessen kann. Vor dem Ausgiessen setzt man noch 1 Drachme Elaeosaccharum Neroli hinzu. Das Rühren nimmt eine Zeit von 45 bis 50 Minuten in Anspruch. Die dann fertige Pasta darf nicht sogleich in den Trockenschrank gebracht werden, sondern sie muss vorher erst ganz erkaltet seyn, weil sich sonst leicht das Gummi ausscheidet.

Leube empfiehlt das Gummi zu diesem wie zu anderen Zwecken auf die Weise aufzulösen, dass man dasselbe auf einen Seiher legt und diesen nun in ein Gefäss mit dem Wasser so einsenkt, dass er nur zur Hälfte in dem Wasser hinabragt und das Gummi von demselben überdeckt wird. Die nun um die Gummistücke sich bildende dicke Lösung sinkt dann unaufhörlich nieder, wogegen sich reines Wasser wieder um die Stücke herum drängt, und in kurzer Zeit ist die Lösung ohne Rühren etc. erfolgt.

Pasta caustica Chloreti zincici wird in den Hospitälern von London nach der folgenden Vorschrift bereitet angewandt:

Man vermischt 12 Theile *Zinkchlorür* mit 4 Theilen *Antimonchlorür* und 4 Theilen Stärke, und verarbeitet die Mischung mit Glycerin zu einer Pasta von gewünschter Consistenz. Zur Milderung der durch sie bewirkten Schmerzen kann man auch etwas Opiumpulver zusetzen (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. V, 201).

9. Pilulae. Pillen.

Pilules de Scordium Lebelii. In einem populären Werke hat Dr. Lebel (Paris, Rue de l'Echiquier No. 14) *Teucrium Scordium*

und *Teucrium Chamaedrys* als sichere Mittel gegen Hämorrhoiden aus der Vergessenheit wieder hervorgezogen, und in Gestalt zweier Arten von Pillen dagegen anzuwenden empfohlen, für welche Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 306) die Vorschriften mittheilt, weil diese Pillen schon sehr gelobt und gesucht werden.

Pilules de Scordium No. 1

R. Extracti Millefolii
„ Chamadr.
„ Scordii ana 25 Decigrm.
Pulv. fol. Scordii
„ „ Chamaedr.
„ „ Millefolii ana 2 Grammata.
M. f. Pilul. 60, obduc. argento foliato.

Pilules de Scordium No. 2

R. Extracti Millefolii
„ Chamadr.
„ Scordii ana 4 Grammata
Pulv. fol. Scordii
„ „ Chamaedr.
„ „ Millefolii ana 2 Grammata.
M. f. Pilul. 60, obduc. argento foliato.

Zu diesen Mitteln gehört auch eine Salbe, welche nachher unter den Salben vorkommen wird.

Pilulae e Pulvere Cubebarum. Um aus Cubebenpulver rasch eine leicht bildsame, beständige und sehr haltbare Pillenmasse hervorzubringen, räth ein Ungenannter (Archiv der Pharmacie CLXXIX, 58), dasselbe einfach in einem Porcellanmörser mit der nöthigen Menge von Conditum Citri (Succade) gleichförmig zu verarbeiten. Es resultirt dabei eine viel zweckmässigere und empfehlenswerthere Masse, als wie bisher mit Gummischleim, Althäpulver etc.

10. Potiones. Tränke.

Potio Caffeae purgans. Wird nach Lallier (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. II, 657) auf die Weise bereitet, dass man 12 bis 20 Grammen *Folliculi Sennae* und 10 Grammen gemahlenen *Caffee* mit 100 Grammen siedendem *Wasser* übergiesst, 1 Stunde lang ausziehen lässt, colirt und auspresst, dann 120 Grammen gekochter Milch dazu mischt und 40 Grammen Zucker darin auflöst.

11. Pulveres. Pulver.

Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 269), warnt ernstlich, keine Mischungen mit *Quecksilberchlorür* (Calomel) vorräthig zu halten, weder bereits schon abgetheilt, noch viel weniger in grösserer Masse für wiederholte Dispensirungen, weil sich darin je nach den Umständen langsamer oder rascher das Quecksilberchlorür in metallisches Quecksilber und in das so giftige Quecksilberchlorid

spalte, welche Spaltung durch Feuchtigkeit und besonders durch Licht noch befördert werde. Er führt mehrere Beispiele an, wo sich bei der Anwendung solcher aufbewahrten Calomelpulver die Wirkungen des Sublimats sehr auffällig zeigten, und wo er in so aufbewahrten Pulvern bestimmt den entstandenen Sublimat nachweisen konnte.

In Rücksicht auf Pillen und Pastillen ist dieser Gegenstand schon wiederholt (Jahresb. für 1864, S. 164 und für 1866 S. 356) besprochen worden.

Ebenso hält es Hager auch für unzulässig, Pulvermischungen von *Morphinsalzen* aus Bequemlichkeit vorräthig zu halten, im Allgemeinen weil sie leicht zusammenbackten und härter würden, und insbesondere weil das gewöhnlich angewandte essigsaure Morphin leicht Essigsäure verliere (wie solches auch schon lange bekannt ist), und unlöslich und unwirksam werde, so dass er Fälle erwähnt, in welchen die Pulver nicht einmal mehr bitter schmeckten, was jedoch beim salzsauren Morphin wohl kaum der Fall seyn dürfte.

Pulvis aperiens Gregoryi ist (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 265) ein in England sehr beliebtes und nach folgender Vorschrift zu bereitendes Pulvergemisch:

R. Rad. Rhei
Magnes. ust. ana 8 Grammen
Rad. Zingib. 5 Decigrm.
Cassiae Cinnamomi 12 Decigrm.

M. f. pulv. S. 1/2 bis 1 Theelöffel voll mit Pfeffermünzwasser zu nehmen.

12. Sapones. Seifen.

Zur Prüfung der *Seifen* auf freies Alkali hat Stein (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 292) das Quecksilberchlorid viel bequemer und zweckmässiger gefunden, wie das von Stas dazu empfohlene Quecksilberchlorür, welches letztere durch das freie Alkali sogleich Quecksilberoxydul ausscheidet, was die Masse grau oder schwarz färbt, während das Quecksilberchlorid orangefarbiges Quecksilberoxyd ausscheidet und dadurch eine rothe Färbung hervorruft. Die Zweckmässigkeit besteht darin, dass man die Lösung des Quecksilberchlorids zu einer Seifenlösung setzen oder auch frische Schnittflächen damit benetzen kann, während man das unlösliche Quecksilberchlorür mit der Seife zusammenreiben muss.

In ähnlicher Weise kann man mit der Lösung von Quecksilberchlorid auch essigsaure Alkalien, phosphorsaures Natron und im Allgemeinen wohl alle Salze, deren Säuren mit Quecksilberoxyd keine unlösliche und gefärbte Salze bilden, auf überschüssiges Alkali prüfen, indem dieser Ueberschuss einen mehr oder weniger rothen Niederschlag geben würde. In allen diesen Fällen ist die Empfindlichkeit jedoch nicht so gross und ein gleichzeitiges Vor-

kommen von gewissen anderen Salzen kann die Reaction ganz illusorisch machen.

Zur Prüfung der *Harzseifen* auf freies Alkali kann Quecksilberchlorid nicht angewandt werden, wozu aber, wie schon Naschold gezeigt hat, in ähnlicher Art eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul benutzt werden kann, aus dem ein etwaiger Ueberschuss an Alkali schwarzes Quecksilberoxydul ausscheidet.

13. Succi expressi. Ausgepresste Säfte.

Succus Rubi Idaei. Ueber den *Himbeersaft* werden im „N. Jahrbuch für Pharmac. XXVII, 316“ aus der „Pharmac. Zeitung 1867 S. 188“ einige Beobachtungen von einem Ungenannten mitgetheilt.

Frisch gepresster Himbeersaft scheidet, wenn man ihn bei +21°,25 ruhig stehen lässt, etwa nach 80 Stunden die erste Portion von der, aus dem vorher darin vorhandenen löslichen Pektin entstandenen Pektosinsäure oder Pektinsäure gallerartig aus und nach 96 bis 100 Stunden hat die weitere Bildung und Ausscheidung derselben schon so zugenommen, dass sie auf dem klaren Safte in Gestalt eines zusammenhängenden Kuchens schwimmen, den man leicht davon absondern kann; geschieht dieses nun, so soll man einen Saft bekommen, der den schönsten und reinsten Fruchtgeschmack besitzt und der, wenn man ihn nun möglichst heiss in ganz angefüllte Flaschen bringt, diese gut verschliesst und liegend aufbewahrt, unbegrenzt lange Zeit dieselbe Beschaffenheit behalten, so wie auch, wenn man ihn gleich mit Zucker zum Syrup verarbeitet und diesen in derselben Weise aufbewahrt, die guten Eigenschaften auch ihm ertheilen soll. — Dies ist auch wohl möglich, indem der Saft dadurch einen ungleich geringeren Säure-Gehalt bekommt, dass die Gallertausscheidung durch ihre weitere Verwandlung beim längeren Stehen nicht die scharfe und in Wasser lösliche Parapektinsäure oder Metapektinsäure hat hineinbringen und auch keine anderen Verwandlungsproducte darin haben entstehen können.

Lässt man den Saft mit dem Gallertklumpen dagegen länger stehen, so sollen schon nach 120 Stunden die ersten zarten Schimmelfäden erscheinen, welche sich dann meist zu Aspergillus glaucus entwickeln, und die erste Entwicklung von Kohlensäure auftreten. Dabei trübt sich der Saft, er wird schwerer klar filtrirbar, und am besten ist er dann nur weiter zu bearbeiten, dass man ihn einige Male aufkocht, verschlossen sedimentiren lässt, nach 5 bis 6 Tagen von den todten Cryptogamen abfiltrirt und sogleich mit Zucker zum Syrup kocht oder mit dem Absatze in ganz angefüllten und luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt, worin er sich ein Paar Jahre gut conservirt, um ihn dann beliebig früher oder später zu filtriren und mit Zucker zum Syrup zu verarbeiten. Wegen eines guten Geruchs und Geschmacks ist man dabei aber doch nicht immer sicher. Beide Eigenschaften kann er dann noch häu-

fig recht gut, aber niemals so fein, besitzen, und zuweilen riecht und schmeckt er auch, wie man sagt, nach der Apotheke. Hat man den Saft bei der anfangenden Gährung nicht aufgekocht, sondern gleich durch Filtration zu klären gesucht, so scheiden sich bei seiner Aufbewahrung fortwährend Sporen aus; Farbe, Geruch und Geschmack werden immer schlechter, endlich bedeckt er sich mit Mycoderma Aceti, und dann wirft man ihn am besten als verdorben weg. Der ausgeschiedene Gallertklumpen löste sich selbst beim Kochen nicht auf, weder in dem Saft, noch in Wasser und Zucker, und er schmeckte widrig bitterlich.

14. Syrupi. Syrupe.

Syrupus Rubi Idaei. Eine sehr beachtenswerthe Erfahrung über diesen *Himbeersyrup* ist von Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 175) mitgetheilt worden, indem er einen grossen Theil desselben im Handel als einen mit Fuchsin (Jahresb. für 1866) roth gefärbten Syrup befunden hat. Hager ist der Meinung, dass ein solcher Syrup wohl zu Luxus-Getränken anwendbar wäre, dass er aber auch stellenweise in Apotheken gelangen könne und hier jedenfalls ganz unzulässig sey. Da jedoch die Anilinfarben und namentlich auch das Fuchsin (Anilinroth) gar häufig Arsenik enthalten können (Jahresb. für 1863, S. 138—139 und für 1866 S. 425), so geht des Ref. Ansicht dahin, dass man dieselben unter den nöthigen Bedingungen wohl zum Färben anwenden könne, dass man sie aber weder zu Genussmitteln noch zu Arzneimitteln verwenden dürfe.

Den echten Himbeersaft kann man nach Hager durch folgende Reactionen von dem falschen unterscheiden:

1. Mit reiner *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew., wenn man davon 1 Volum mit 2 Volumen des Syrups kalt vermischt; der *echte* bleibt dann unverändert roth, während der *falsche* gelb wird.

2. Mit *Kalilauge* in *geringer* Menge wird der *echte* Syrup violett mit einem Stich ins Grünliche, in *grösserer* Menge grün und später oft blaugrün; der *falsche* dagegen rosa unter starker Verblassung bis zur Farblosigkeit. Setzt man dann Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so wird die Farbe des *echten* Syrups regenerirt, aber die des *falschen* nur vorübergehend wieder roth, dann gleich grünlich oder anders gefärbt unter Verblassung bis zur Farblosigkeit. Ammoniakliquor reagirt ähnlich.

3. Mit nascirendem *Wasserstoff*, wenn man den Syrup mit seinem gleichen Volum reiner Salzsäure vermischt und zerkleinertes Zink hineinwirft; der *echte* Syrup entfärbt sich dann in 12—18 Stunden, unter Abscheidung einer geringen Menge von einem bräunlichen Gerinnsel und gewöhnlich mit Bildung eines starken weissen Schaums, der *falsche* dagegen hat sich dadurch nach jener Zeit noch nicht entfärbt, behält die rothe Farbe, wiewohl von etwas geringerer Intensität, scheidet kein Gerinnsel ab und erzeugt auch nur wenig Schaum.

Einen künstlichen und mit Anilinroth gefärbten Himbeersyrup hat ferner auch Bernbeck (N. Jahrbuch für Pharm. XXVII, 205) aus dem Handel bekommen. Derselbe fiel sowohl durch seine schön rothe Farbe als auch durch seine ungewöhnlich färbende Kraft auf, in Folge dessen ihn Bernbeck vergleichend mit echtem Himbeersyrup prüfte:

Der *echte* Syrup färbte die 12fache Gewichtsmenge Wasser nur schwach röthlich, welche Färbung durch Brechweinstein ins Violettröthliche überging, während der *künstliche* Syrup mit derselben Menge Wasser eine intensivere rothe, an den Rändern violett schillernde Mischung gab.

Der *echte* Syrup wurde durch Ammoniakliquor bläulich grün, durch Aetzkali grasgrün und durch Eisenchlorid braungrün, während der *künstliche* Syrup zwar ähnliche, aber ungeachtet der grösseren färbenden Kraft doch heller gefärbte Reactionen gab.

Der *echte* Syrup färbte Aether, wenn man 1 Theil des ersteren mit 4 Theilen des letzteren tüchtig durchschüttelte und sie sich dann wieder scheiden liess, kaum bemerkbar, während der *künstliche* Syrup den Aether unter denselben Umständen roth färbte, und gab dann der roth gefärbte Aether nach dem Abnehmen beim Verdunsten einen Rückstand, der mit Ammoniakliquor eine wasserhelle Lösung bildete, welche sich mit Salpetersäure schön violett roth färbte, ein Verhalten, welches sicher das Vorhandenseyn von Anilin folgern lässt. Arsenik konnte Bernbeck dagegen in dem künstlichen Syrup nicht auffinden.

Wie in Nord-Amerika verschiedene künstliche Himbeersyrupe mit Himbeeressenz (S. weiter unten den Artikel „Fruchtessenzen" unter den Miscellen), Veilchenwurzel, Weinsäure, Cochenille etc. hergestellt und verkauft werden, kann man aus mitgetheilten Beobachtungen von Stieren (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 383) erfahren.

Himmelmann (der Apotheker VII, 290) gibt folgende Prüfung an: der Saft wird mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, mit dem gleichen Volum Aether gut durchschüttelt, der in der Ruhe wieder abgesonderte farblose oder schwach gelbliche Aether wieder abgenommen und mit $^1/_3$ seines Volums Wasser durchgeschüttelt. War der Saft frei von Anilinroth, so bleibt das Wasser farblos, bei Gegenwart desselben wird es aber mehr oder weniger roth, während der wieder abgesonderte Aether kaum noch gefärbt erscheint.

Syrupus Chinae cum Jodeto ferroso. Zu einem Syrup dieser Art hat Z. Patti (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. V, 200) eine anscheinend zweckmässige Vorschrift gegeben, welche von Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 174) ins Lateinische übersetzt sich folgendermaassen gestaltet:

R. Syr. Chinae vino albo praep. 330 Grm.

Misce cum

Acidi citrici 3 Grm.

Solutis in
Aquae destillatae 3 Grm.
Tum adde
Spirit. cort. Aurant. rec. 10 Grm.
Deinde recipe
Aquae destillatae 14 Grm.
Ferri pulverati 15 Decigrm.
quibus in vitrum immissis paulatim adde
Jodi 3 Grm.
leni calore agitandoque, donec liquor fere coloris expers evaserit. Liquorum refrigeratum filtra, filtrum
Aquae destillatae 5 Grm.
eluendo, et commisce cum
Syrupi Sacchari 200 Grm.
Postremo hunc syrupum cum illo, antea commixta, agitando misce et serva.

Dieser Syrup soll sich vorzüglich gut halten und keinen unangenehmen Geschmack besitzen.

Syrupus Capillorum veneris. Bekanntlich wird dieser bei uns ganz absolet gewordene, aber in Frankreich noch immer gebräuchliche Syrup aus einer Infusion von Herba Capilli veneris und etwas Aqua Naphae mit Zucker hergestellt, und ist derselbe daher bräunlich gefärbt und durch die Gerbsäure des Frauenhaars herbe im Geschmack. Blacher (Journ. de Ch. med. 5 Ser. III, 130) bestätigt die Beobachtung, dass dieser Syrup häufig nichts anders sey, als Syrupus Sacchari, den man mit Saccharum tostum gefärbt habe. Dieser Betrug kann aber schon dadurch erkannt werden, dass er sich, wenn man ihn mit Wasser verdünnt und etwas Eisenchlorid zusetzt, nicht schön dunkelgrün färbt, wie solches das echte thut.

Syrupus Ipecacuanhae. Da sowohl der Vinum Ipecacuanhae, als auch die Tinctura Ipecacuanhae, wie sie bisher für ihre Anwendung hergestellt werden sollen, den Uebelstand haben, dass sich darin auf Kosten der wirksamen Bestandtheile (Emetin und Ipecacuanhasäure) entstandene Absätze erzeugen, da ferner der Zucker als ein Präservativ gegen solche Veränderungen bekannt ist, und da die Edinburger Pharmacopoe eine sehr umständliche Bereitungsweise für einen Syrup aus der Brechwurzel aufgenommen hat, so hat Brown (Pharmac. Journal and Transact. 2 Ser. VIII, 606) eine zeitgemässe Vorschrift zu einem Brechwurzelsyrup ermittelt, welcher alle wirksamen Bestandtheile enthält, jene Uebelstände nicht besitzt und einfach herzustellen ist:

Man macerirt 1½ Unze (avoir dup.) grob gepulverter Brechwurzel mit 10 Fluidunzen verdünnter Essigsäure 3 Tage lang, colirt, versetzt den Auszug mit so viel verdünnter Essigsäure, dass er 10 Fluidunzen beträgt, darauf mit ½ Fluidunze Weingeist und verwandelt die Flüssigkeit mit 1 Pfund Zucker in einen Syrup, dessen Gewicht genau 20 Fluidunzen ausmacht.

15. Tablettae. Zeltchen.

Die allgemein anerkannt zweckmässige Form von Tabletten, in welcher man bekanntlich Santonin anzuwenden pflegt, konnte wohl nicht leicht verfehlen, für andere Arzneimittel erforscht und eingeführt zu werden. Namentlich ist dieses schon mit Ferrum lacticum und Ferrum carbonicum in Cacao-Pasta geschehen. Die Einbringung des ersteren zu 1/2 bis 1 Grm. in jede Tablette ist wie leicht einzusehen, mit keinen Schwierigkeiten verbunden, die des letzteren dagegen schon viel umständlicher, und hat daher Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 14) ein zweckmässiges Verfahren für die Herstellung einer,

Tablettae Ferri carbonici cum Cacao praeparata genannten Arzneiform ermittelt und mitgetheilt:

Man entwässert 145 Gran reines krystallisirtes oder besser durch Alkohol ausgefälltes schwefelsaures Eisenoxydul in mässiger Wärme, bis das rückständige weisse Salzpulver 120 Gran wiegt, verreibt dasselbe mit 120 Gran getrocknetem und pulverisirtem Natron bicarbonicum und 3 1/2 Unze Zuckerpulver gleichförmig, incorporirt das Gemisch in 3 1/2 Unze einer in mässiger Wärme geschmolzenen Cacaopasta, und formt aus der Masse 60 Tabletten, deren jede dann 1 Drachme wägt und 1 Gran kohlensaures Eisenoxydul enthält. Die 120 Gran Natron bicarbonicum betragen etwa 40 Gran mehr, als das schwefelsaure Eisenoxydul zur Zersetzung bedarf, aber darum schmecken die Tabletten nicht unangenehm, und enthalten dieselben das Eisen in der am leichtesten (?) assimilirbaren Form. Wir fragen dabei, trägt hierzu der Ueberschuss an Natron bicarbonicum bei, oder hat er einen andern Zweck, oder ist er eben kein Bedürfniss?

16. Tincturae. Tincturen.

Tinctura Rhei aquosa. Bekanntlich sind in den letzteren Jahren sehr viele Vorschläge gemacht und in den vorhergehenden Jahresberichten registrirt worden, um diese Tinctur in einem haltbaren Zustande zu erzielen, von denen auch einige in neueren Pharmacopoeen eine Aufnahme gefunden haben. Jetzt erfahren alle diese Künsteleien von Hager (Pharmaceutische Centralhalle VIII, 141) eine entschiedene Missbilligung, selbst seine eignen, wie z. B. das Ersetzen des kohlensauren Kali's durch kohlensaures Natron. Auch hatte er nach einem Vorschlage in einer nordamerikanischen Zeitschrift einen Zusatz von Glycerin und etwas Zucker eine Tinctur bekommen, welche sich nicht klar erhielt. Als er nun aber in der letzten Zeit die S. 312 angegebene Erfahrung machte, dass das Glycerinum chemice purum des Handels sowohl Oxalsäure und Ameisensäure als auch Ammoniak enthalten kann, und in der Meinung, dass er damals ein solches in Händen gehabt haben könne, jetzt ein Glycerinum destillatione depuratum anwandte, bekam er eine angeblich allen Anforderungen entsprechende Tinctur, und er em-

pfiehlt daher die Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe in folgender Art abgeändert auszuführen:

R. Rad. Rhei opt. concis. Ps. 12
Kali carbonici Ps. 3
Aquae Cinnamomi vinosae Ps. 16
„ destillatae Ps. 84
Glycerini destillati Ps. 12

Macera per horas 24, dein exprime et filtra.

Eine so hergestellte Tinctur zeigte sich so stabil, dass sie selbst in halbgefüllten Gläsern an verschieden temperirten Stellen noch nach 10 Monaten völlig klar war, und auch im Geschmack und in der Farbe keine Veränderung erfahren hatte. Ob nun, wie man wohl kaum annehmen kann, der Gehalt von etwa 10 Proc. Glycerin in der Tinctur eine störende Bedeutung für dieselbe als Heilmittel hat, darüber haben natürlich erst noch Aerzte zu entscheiden.

Der Bodensatz, welchen eine mit dem unreinen Glycerin bereitete Tinctur ausscheidet, besteht nach Hager grösstentheils aus oxalsaurem Kalk.

17. Unguenta. Salben.

Unguentum Rosmarini compositum, Zu einer Salbe, welche unter diesem Namen der Vorschrift in der Russischen Pharmacopoe, den Aerzten und dem Publicum in jeder Hinsicht genügen und selbst noch wirksamer, wie die nach der Pharmacopoe, seyn soll, gibt Heinz (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 469) die folgende Vorschrift:

Adipis Suilli pts 9
Sevi bovini pts 4
Olei laurini pts 9
Cerae flavae pts 4
Olei juniperi
Olei Rosmarini ana ptm 1

und wenn man durchaus will, auch noch 2 Theile Muskatbalsam, worauf aber Heinz keinen Werth legt. Die Salbe ist schön grün.

Die Redaction der erwähnten Zeitschrift fügt hinzu, dass wenn auch diese Salbe eine bessere seyn sollte, doch an den Vorschriften der Pharmacopoeen nichts geändert werden dürfe, weil diese Gesetzbücher seyen.

Onguent balsamique de bourgeons de peuplier anti-hémorridal du Dr. Lebel. Betrifft die vorhin bei den Pillen angedeutete Salbe:

R. Unguent. Populei 24 grammata
Extracti Scordii
„ Chamaedr.
„ Millefolii
„ Gallarum ana 15 decigrm.
„ Belladonnae 3 grammata
Plumbi acetici 1 gram
m. f. Ungt.

f. Geheimmittel.

1. *Haarwasser* von Dr. Sachs. Dieses Schönheitsmittel mit der Etiquette: „*Eau du docteur Sachs préparée par* Gilbert, *parfumeur, Behrenstrasse № 40 in Berlin*“ hatte bei einem Herrn nach 3tägiger Anwendung einen bedeutenden Ausschlag auf der Kopfhaut und eine starke Augenentzündung hervorgebracht, und wurde sie daher Dr. C. Schacht (Hager's Pharmac. Centralhalle VIII, 45) zur chemischen Untersuchung übergeben, welche Derselbe dann auch damit vornahm und herausstellte, dass das Haarwasser eine Lösung von *Pikrotoxin* und von *Ricinusöl* in Alkohol ist und daher einer strengen polizeilichen Verfolgung anheimfällt.

2. *Kallomorin* oder die Haarfärbe-Kraft-Pomade des Dr. E. Hikisch und C. Russ in Wien, von welcher eine Portion von 3 Loth zu 1⅓ Thlr. verkauft wird, ist von Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 61) chemisch untersucht worden, und hat Derselbe nahezu nach Procenten darin gefunden:

Fett	61,90	Perubalsam und Storax	1,43
Stearinsäure	7,23	Gefällten Schwefel	1,90
Glycerin	21,43	Bleiweiss	2,38

Das zuerst erwähnte Fett schien ein Gemisch von Schweineschmalz und Cocosbutter zu seyn. Auch zeigte sich darin eine unbestimmbare Menge von einer scharf schmeckenden Substanz, vielleicht aus Canthariden.

Die Pomade roch ranzig, war nicht völlig homogen, hellgrau und mit einzelnen schwarzen, gelblichen und weissen Partikelchen durchsprengt.

3. *Pillen, giftfreie, gegen Ratten,* welche wie es scheint von einer Frau Lauterbach in Halle verfertigt und ausgegeben werden, sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 95) untersucht worden. Jede Pille wägt etwa 20 Gran, und 2 Loth davon in einer Holzschachtel kosten 10 Sgr. In einer derselben hat er 4,8 Gran Schweinefett, 4,16 Gran Mehl und 11,2 Gran arseniger Säure gefunden. Dass diese Pillen als giftfrei bezeichnet und nach Zernin in Pollnew (Reg. Bez. Köslin), der sie an Hager zur Untersuchung gesandt hatte, von Kaufleuten und Victualienhändlern ungehindert verkauft werden, verdient doch wohl alle Beachtung.

4. *Schönheits-Pasta der Venus* von Dr. Hudson ist eine von C. Polt in Wien verfertigte und zu 3 Loth in Büchsen von Milchglas verkaufte, gelblichweisse, nach Bergamott- und Citronenöl riechende, weiche Salbenmasse, worin Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 158) gefunden hat:

Weisses Wachs	18,00	Procent
Stearinsäure	4,00	„
Ricinusöl	58,67	„
Glycerin	18,00	„
Schwefel	1,33	„

Hager hat diese Untersuchung mitgetheilt, um die neu entdeckten vortrefflichen Leistungen des Petroleumäthers (Jahresb. für 1864 S. 121) bei der Analyse solcher Mischungen der Beachtung zu empfehlen. Er hatte nämlich jene Schönheitspasta mit der 6- bis 7fachen Menge von erwärmtem Petroleumäther gehörig durchgeschüttelt, und war nicht wenig überrascht, als er sich die Masse dann in der Ruhe in 3 Schichten über einander theilen sah, welche obige Bestandtheile der Pasta völlig von einander geschieden enthielten. Die *obere* Schicht enthielt das Wachs und die Stearinsäure in dem Petroleumäther gelöst, welche dann nach dem Verdunsten des Aethers auf die Weise leicht getrennt wurden, dass er das Gemisch mit einer verdünnten und mit etwas Weingeist versetzten Lösung von kohlensaurem Natron einmal aufkochte und erkalten liess, worauf das Wachs unangegriffen zurückgeblieben war und die Stearinsäure aus der Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt werden konnte. Die *mittlere* Schicht war eine Lösung des Petroleumäthers in dem Ricinusöl, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb. (S. den Artikel „Oleum Ricini“ S. 318 dieses Berichts.) Die *untere* Schicht war eine Mischung des Glycerins mit Schwefel, von denen Wasser den letzteren ungelöst liess, das erstere dagegen aufnahm und beim Verdunsten zurückliess.

5. *Hienfong-Tinctur* von Dr. Schöpfer ist, wie Hager mittheilt (Pharmac. Centralhalle VIII, 199) ein Betrügerei involvirendes Geheimmittel, indem es ein äther-weingeistiger Auszug aus den grünen Blättern des *Hienfong-Campherbaums* seyn und als wirksamen Bestandtheil ein erdachtes

Hienfongin enthalten soll, während es nach Hager doch nur eine höchst schwache und einem hellen Weisswein ähnlich gefärbte Tinctur aus den Früchten und Blättern des Lorbeerbaums mit Weingeist ist, versetzt mit 8 Proc. Aether, 1$^1/_2$ Proc. Campher, 1 Proc. Krausemünzöl, $^1/_2$ Proc. Pfeffermünzöl, $^1/_4$ Proc. Anisöl, $^1/_4$ Proc. Fenchelöl, $^1/_4$ Proc. Rosmarinöl und $^1/_4$ Proc. Lavendelöl. — Bei dieser Gelegenheit erinnert Hager wieder an die übrigen Betrügereien mit Geheimmitteln von Dr. Schöpfer (Jahresb. für 1864 S. 122 und 1865 S. 88), und würden demnach seyn:

6. *Tsa-tsin* so fein zerschnittene Blätter einer Anthemis- oder Chenopodium-Art, dass die sichere Unterscheidung nicht möglich ist. — Nach Schultz Bip. (N. Jahrbuch der Pharmac. XXVII, 27) ist die Tsa-tsin ein bitteres aromatisches Kraut, ähnlich der römischen Kamille und eben so wirkend, und stammt von einer Anthemidee, die *Anthemis nobilis* L. ist oder doch derselben nahe steht.

7. *Scheu-Fu* die pulverisirte Radix Artemisiae mit Curcumapulver und einigen anderen maskirenden Zusätzen.

8. *Ying-kuei-tsum* ein Gemisch der Blätter und Blüthen von Anthemis nobilis und von Chenopodium mexicanum, mit einigen nicht bestimmbaren Zusätzen verdeckt. (Offenbar um durch diese

Aufdeckung nicht den Erwerb aus dem Vertriebe dieser „Ying-kuei-tsum“ genannten chinesischen Kräutermischung zu verlieren, lesen wir selbst in dem „Göttinger Wochenblatt vom 16. July 1867 S. 370“ eine Warnung der „Verwaltung des Asyls für unbemittelte Epileptische in Quedlinburg“, worin gesagt wird, dass jene Mischung das einzige bewährte Mittel gegen Epilepsie sey, dass aber von vielen Apothekern und Droguisten leider theils nutzlose und theils höchst gefährliche Sachen dafür verkauft würden, dass jene Verwaltung nur das echte Mittel besitze und dass sie es daher nur an Aerzte und Patienten, jedes Pfund zu $2^1/_2$ Rthlr., abgeben würde. Diese Warnung wird auch wohl vielerwärts proclamirt worden seyn.

9. *Brustbonbons* von Stollwerk. Diese unaufhörlich in allen Zeitungen angepriesenen, überall in allen Specereiläden zugänglichen und gewiss sehr häufig gebrauchten Bonbons sind von Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 217) in ein chemisches Verhör gezogen, und hat Derselbe gefunden, dass sie sich von den gewöhnlichen Zuckerbonbons der Conditoren nur dadurch unterscheiden, dass sie nur Spuren von einem Bitterstoff und eisengrünendem Gerbstoff enthalten, welche Stollwerk vielleicht durch ein schwaches Infusum von Herba Capilli veneris oder Herba Veronicae oder einem ähnlichen unschuldigen Kraut hineinbringe, aber auch schon umsonst einführen könnte, wenn er bei dem Einkochen des Zuckers einen Spatel von Fichtenholz anwenden würde. Da Stollwerk wahrscheinlich gelben Farin dazu verwendet, so bringt er denselben in Gestalt von Bonbons um einen 4 bis 5 Mal höheren Preis im Publicum unter!

Wider dieses Resultat erhebt Stollwerk (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 478) einen nachdrücklichen Protest mit der Erklärung, dass seine Brustbonbons nach einer Vorschrift vom Geh. Hofr. Harless, welche also lautet:

3	Th.	Lich. Caraghen	2	Th.	Rad. Liquirit.
2	„	„ island.	2	„	„ Althaeae
$1^1/_2$	„	Flor. Rhoead.	$1^1/_2$	„	Bellis perennis
1	„	Hb. Farfarae	1	„	Souchong-Thee

mit 24 Theilen destillirtem Wasser bis zur Hälfte eingedampft und mit aufgelöster Raffinade versüsst, gewissenhaft bereitet würden, und er an die Armen in München 1000 Rthlr. zahlen werde, wenn Wittstein ihm nachweise, dass die aus seiner Fabrik ausgehenden Bonbons nicht darnach bereitet seyen. — Die Quantität dieser Brustbonbons, welche Stollwerk absetzt, muss sehr bedeutend seyn, indem er z. B. im vorigen Jahre 3000 Gulden für die erwähnten Droguen verausgabt zu haben angibt.

10. *Pillen* von Redlinger & Comp. Diese gegen einen verdorbenen Magen und den daraus entspringenden übelen Folgen empfohlenen Pillen sind von Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 219) chemisch geprüft worden, und hat derselbe nach den dabei

erhaltenen Resultaten das folgende Recept zu ihrer Selbstbereitung aufgestellt:

R. Calomelanos Gr. 24
Resinae Jalapae Gr. 55
Radic. Gentianae
Sem. Foeniculi
Gummi arabici, ana Gr. 30
Aquae q. s.

und formirt man daraus 120 Stück mit Lycopodium conspergirte Pillen, so hat man sie 5 Mal billiger, als wofür sie Redlinger in Schachteln mit 15 Stück verkauft.

11. *Zahnpillen* vom Chemiker Schreyer & Comp. in München. Diese Pillen, welche die heftigsten Zahnschmerzen stillen sollen, können nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 222) selbst bereitet werden, wenn man aus 2 Theilen Kochsalz, 2 Theilen Pfeffer, 1/2 Th. Zimmet, 1/2 Th. Nelken und 2 Th. Gummi mit Wasser eine plastische Masse herstellt und daraus etwa 8 Gran schwere Boli formt, um damit den cariösen Zahn auszufüllen. Man hat sie dann wenigstens 12 Mal billiger, als wofür sie zu 2 Stück in einem in einer Pappdose verpackten Glasrohr der Handel darbietet.

12. *Zahn-Cigarretten* vom Apotheker Török in Pest sind nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 223) federkieldicke und 4 Zoll lange Cylinder, hergestellt durch Uebereinanderrollen 1 1/2 Zoll breiter Stücke von dickem groben grauweissen und mit Storaxtinctur getränktem Löschpapier. An dem einen Ende angezündet, verglimmen sie wegen des im Centrum gelassenen Canals selbst liegend völlig bis zum anderen Ende. 8 Stück in einem länglichen und einem Brillenfutteral ähnlichen Pappkasten verpackt werden für 17 1/2 Groschen verkauft, wofür man aber, da der Inhalt werthlos ist, nur ein 1 Gr. werthes Brillenfutteral erlangt. Inzwischen soll nach Wittstein nicht jener Török der Fabrikant davon seyn, sondern der bekannte Geheimmittel-Fabrikant Bergmann in Rochlitz (z. B. Jahresb. für 1866 S. 377 und gleich nachher unter „17“).

13. *Caffee-Surrogat* von Pisoni, zu 1/4 und 1/2 Pfund in Büchsen von Weissblech für 14 und 28 Kreuzer käuflich, ist nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 223) ein aus gerösteter Cichorienwurzel bereitetes, trocknes, gröblich gepulvertes, an der Luft feucht werdendes und in Wasser sehr trübe und mit braungelber Farbe lösliches Extract, von dem man 1 Loth mit 1/4 Pfund bis zur Zimmetfarbe gerösteten und gemahlenen Caffeebohnen vermischen soll, um daraus mit bedeutender Ersparung ein angenehmer schmeckendes und sich auch besser klärendes Caffeegetränk zu erzielen.

15. *Eau d'Atirona* vom Chemiker Kreller in Nürnberg, angeblich die feinste flüssige Schönheitsseife, welche sämmtliche Haut-

fehler rasch und schmerzlos beseitigen soll, betrifft nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 226) eine in ein starkes und etwa 3 Loth schweres Krystallglas eingeschlossene, nahe 2 Loth betragende, bräunlich gelbe, angenehm nach Nelken, Zimmet, Pfeffermünze und Alkohol riechende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten $^1/_4$ Loth Natronölseife zurücklässt, gefärbt durch die extractiven Bestandtheile jener Gewürze, indem Kreller wahrscheinlich $^1/_4$ Loth der Natronölseife in $1^1/_2$ Loth des weingeistigen Auszugs von Nelken und Zimmet auflöst und einige Tropfen Pfeffermünzöl dazu setzt. Da Kreller die 2 Loth für 20 Kreuzer verkauft, so macht er also gute Geschäfte.

16. *Fleckenwasser*, sogenanntes *englisches*, zur Entfernung der Flecke von Säuren, Harz, Wachs, Theer und Fetten, ist nach Artus (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 115) eine Mischung von 24 Theilen 90procentigem Alkohol, 8 Theilen Ammoniakliquor von 0,875 specif. Gewicht und 1 Theil Benzin, wovon etwa 8 Loth 10 Groschen (!) kosten.

17. *Barterzeugungstinctur* vom Apotheker Bergmann in Rochlitz (Sachsen), vorgeblich das sicherste Mittel, um in kürzester Zeit selbst bei jungen Männern einen starken Bartwuchs hervorzurufen, ist nach Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 280) ein mit wenig Rosmarinöl und Thymianöl versetzter weingeistiger Auszug irgend einer beliebigen Baumrinde, von dem $2^1/_2$ Loth, welche um den 10fachen Werth verkauft werden, kaum 10 Gran eines gelbbraunen und in Wasser fast völlig löslichen Extractrückstandes liefern, und welcher die vorgeblichen Wirkungen sicher nicht haben kann.

18. *Farine mexicaine du docteur Benito del Rio de Mexico.* Das im vorigen Jahresberichte S. 369 mitgetheilte Resultat einer Untersuchung dieser Specialität von Welti, zufolge welcher dieselbe ein Mehl mit 6 Procent feiner Quecksilberkügelchen seyn sollte, erfährt nach einer eingehenderen Prüfung von Desaga (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVI, 320) eine entschiedene Widerlegung, indem derselbe keine Spur von Quecksilberkügelchen oder einer Verbindung von Quecksilber darin hat nachweisen können. Er bekam eine Probe dieser Specialität zur Abendzeit, und als er sie dann beim Lampenlichte betrachtete, bemerkte er darin allerdings metallisch glänzende Pünktchen, welche er auch für jene Quecksilberkügelchen halten zu müssen glaubte; als er aber am folgenden Tage das Mehl unter einem Mikroskop genauer zu erforschen suchte, sah er sich in seiner Meinung bald völlig getäuscht, indem er fand, dass jener Metallglanz ganz einfach durch äusserst fein zerriebene Mehlpartikelchen hervorgebracht wird, welche vermöge ihres geringen Volums dem Lichte einen gewissen Durchgang gestatten und durch die daraus folgende eigenthümliche Strahlenbrechung den Glanz hervorbringen. Auch durch chemische Reactionen konnte er in dem Mehl kein Quecksilber entdecken. Aus der characteristischen Form der Stärkekörner folgert Desa-

ga, dass diese Specialität nichts anderes als Mehl von Mais sey (was man aber doch wohl billiger haben könnte als aus dem Specialitäten-Handel). Auch Vorwerk (am angef. Orte S. 322) hat diese Specialität aus einer Original-Dose genau untersucht und durchaus kein Quecksilber darin auffinden können, in Folge dessen er sie für eine neue Auflage der *Maizena* (Jahresb. für 1865 S. 205) erklärt.

Darauf hat Vorwerk (N. Jahrbuch der Pharmacie XXVII, 95) nicht allein eine Probe dieses Mehls von Welti bekommen, sondern sich auch durch Desaga eine Portion aus der Welti'schen Quelle (Apoth. Rich in Mühlhausen) verschafft und beide Proben genau untersucht: die von Welti erhaltene Probe enthielt wirklich Quecksilberkügelchen, dagegen die aus der eigentlichen Quelle keine Spur davon, und daraus folgert er, dass das Quecksilber nicht von dem Fabrikanten in das Mehl gebracht werde, sondern nur zufällig in die Welti'sche Probe gekommen sey.

19. *Seer's Mittel gegen Lämmerlähme* besteht, wie in der „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 170“ mitgetheilt wird, aus 2 verschiedenen Pulvern, von denen Nr. 1 als eine Mischung aus 3 Loth Kalmus, 6 Loth Angelicawurzel, 10 Loth Kamillen, 4 Loth schwefelsaurem Kali, 8 Loth Eisenvitriol, 4 Loth rothem und weissem Bolus, 8 Loth grauem Schwefel, 12 Loth Kräuterpulver und 1 Loth Hagenbuttensamen, und Nr. 2 als ein Gemenge von 1 Theil Campher und 8 Theilen Aloe angesehen werden kann. Man wundert sich dabei nicht ohne Grund, dass ein Kreis-Thierarzt auch Geheimmittel debitirt.

20. *Mannbarkeitssubstanz* vom Dr. Koch, Belle-Alliancestrasse Nr. 4 in Berlin, ist ein tokayerfarbiges und limonadeähnliches Getränk gegen Syphilis und durch Onanie veranlasste Impotenz, wovon eine Flasche mit etwa 12 Loth einen Thaler kostet, und welches nach der „Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 364“ eine mit etwas Weinstein säuerlich gemachte und mit Essigäther aromatisirte Mischung von 1 Theil ordinärem Wein mit 2 Theilen gereinigtem Honig ist.

21. *Pomade de Châtelaines de Chalmin ou l'hygiène du moyen-age* ist nach Casselmann (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 42) ein unschädliches Gemisch von etwas Harz, Schweinefett und wohlriechenden ätherischen Oelen.

22. *Eáu tonique parachute de cheveux, composé par Chalmin, Parfumeur.* Wird nach Casselmann (am angef. O. S. 44) nachgeahmt, wenn man 4 bis 5 Unzen Rosenwasser mit florentiner Veichenwurzel einige Tage digerirt, den Auszug abfiltrirt, 3 Gran Eisenvitriol, 1 bis 2 Tropfen distillirten Essig, 1 bis 2 Scrupel Benzoëtinctur, 1 bis 2 Scrupel Perubalsam, 2 Drachmen Provençer Oel und 5 bis 10 Tropfen eines Gemisches von wohlriechenden ätherischen Oelen dazu setzt und alles gut durchschüttelt.

23. *Desinficirungs-Pulver* von Max Dougalls, welches 1866 bei der in England, Frankreich und Holland so heftig grassirenden Rinderpest mit ungeheuren Reclamen über England in den Handel kam, von der holländischen Regierung auch in grossen Quantitäten angekauft, aber ohne Erfolg angewendet wurde, und wovon das Pfund 1 Thaler kostete, ist nach einer Analyse von Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 773) eine Mischung nach Procenten von

Schwefelsaurem Kalk	4,5
Schwefligsaurem Kalk	13,8
Kohlensaurem Kalk	23,2
Kohlensaurer Talkerde	9,7
Kaustischem Kalk	15,3
Magnesia	14,5
Sand	8,1
Wasser	7,2
Stickstofffreien organischen Körpern	5,6
Phenyl-Alkohol	Reichlige Spuren.

24. *Kräuterbonbons* von Koch in Heiligenheil sind nach Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 474) purpurviolette Bonbons in sauberen Schachteln zu 4 Loth für 18 Kreuzer käuflich, ausgezeichnet gegen Verdauungsbeschwerden. Sie bestehen aus Zucker, der mit einem mässigen Auszuge von unreifen Pomeranzen bis zur Bonbon-Consistenz gekocht und mit dem sogenannten Pariser Lackviolett gefärbt ist. Sie schmecken daher zuerst süss und dann nach Orangen bitter.

Ueber die zunächst folgenden 10 Geheimmittel sind in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland VI, 505—506" Nachweisungen gegeben worden:

25. *Alpenkräuter-Brustteig* von Greblowitz betrifft in einer Schachtel 48 Stück 3½ Loth schwere, kleine, gelbe, rhombische, angenehm süss schmeckende Kuchen, welche aus einer von 1 Theil Gummi arabicum, 3 Theilen Zucker, etwas Althäschleim, Süssholzextract und Safran hergestellten Masse formirt worden sind, und welche 10 Groschen kosten.

26. *R. Freygang's* eisenhaltige Genussmittel sind nach Hager a) *Eisenbranntwein* ein gewöhnlicher, gelbbräunlicher, schwach bitterer Schnaps, der etwa 1 Proc. Zucker und in 10000 Theilen 1 Theil Eisenoxyd enthält; b) *Eisenmagenbitter* dem vorigen Schnaps ähnlich, aber gewürzreicher und in 10000 Theilen ⅔ Theil Eisenoxyd enthaltend; c) *Eisenliqueur* ein himbeerrother und Himbeersaft enthaltender, angenehm schmeckender Liqueur, der in 10000 Theilen 1200 Theile Zucker und 1 Theil Eisenoxyd enthält; d) *Eisensyrup* (Sirop ferrugineux de Quinquina) ein schwach violett gefärbter dünner Syrup, der aber nicht, wie der Name ausweist, gewisse Bestandtheile aus Chinarinde, sondern in 10000 Theilen 1¼ Theil Eisenoxyd enthält; und e) *Eisenbonbons*, worin

nur eine Spur Eisenoxyd vorkommt. In allen diesen Genussmitteln ist das Eisen als citronensaures Eisenoxyd enthalten.

27. *Ch. Rhama Cyens Brama Elixir* gegen Cholera ist ein spirituöser Auszug aus Zimmet, Galgant, Ingber, Cardamomen, Nelken und Zittwer. Der Verfertiger in Hamburg will ein ehemaliger Bramine seyn und sein Elixir aus Kräutern und Gewürzen seines früheren Heimathlandes bereiten, was ja auch nicht ganz unrichtig ist, nur kennen und brauchen wir sie schon viel länger als dieser Bramine geboren seyn kann.

28. *Bräunetinctur* von Netsch in Rauscha ist eine aus 3 Theilen Nelkenöl und 1 Theil Kreosot bestehende Einreibung, welche nach den Angaben des Verfertigers Diamanten in Lösung enthalten soll, ein Problem, was ihm durch ein 10jähriges Studium der alten Griechen etc. gelungen sei, so dass er die Vorschrift dazu noch nicht für 10000 Thaler verkaufe.

29. *Laurineen* ist jetzt auch von einem Chemiker Blumenthal in Berlin zu einer Einreibung gegen Rheumatismus gewählt worden, die aus 4 Theilen Seife, 1½ Theilen Campher, ½ Theil Rosmarinöl und 34 (94?) Theilen 75procentigen Weingeist besteht.

30. Ragolo's oder Eckhorst's *Pulver gegen Epilepsie* ist ein seit etwa 70 Jahren bekanntes, anfangs für 3 Pistolen und nachher ungleich billiger verkauftes, im Laufe der Zeit wiederholt von Anderen in ungleicher Art, zuerst in Nürnberg, dann in Lübeck und gegenwärtig in Hamburg von Eckhorst bereitetes Pulver. Knopf fand darin 1 Drachme Baldrianwurzel, 20 Gran Pomeranzenblätter, 2 Gran Salmiak und 4 Tropfen Cajeputöl; Sundelin 12 Theile Baldrianwurzel, 3 Theile Magnesia alba, 1 Theil Salmiak und 1 Theil Cajeputöl; Gmelin & Feuerstein ½ Drachme Baldrianwurzel, 3 Gran Salmiak, 3 Gran Magnesia alba und 2 Tropfen Cajeputöl; Radus 18 Theile Baldrianwurzel, 6 Th. Pomeranzenblätter, 1 Th. Magnesia alba und 1 Th. Cajeputöl, und Hager 20 Th. Kreide, 10 Th. Magnesia alba, 30 Th. Päonienwurzel, 30 Th. Pomeranzenblätter, 30 Th. Eichenmistel, 3 Th. doppelt kohlensaures Ammoniak, ¼ Th. Salmiak und eine Spur Cajeputöl.

31. *Zahnpasta* von Dr. Pfeffermann ist ein aus 6 Theilen Schlämmkreide, 26 Th. präparirten Austerschalen, 6 Th. Florentiner Lack, 3 Th. Pfeffermünzöl und dünnen Traganthschleim angestossene Pasta, von der 3 Loth in einer Porcellanbüchse 24 Gr. kosten.

32. *Kraftliqueur* von Dr. Engelmann in Gratz. Derselbe soll mit Kräutern von Hochalpen in Steiermark, Ostindien und Arabien fabricirt werden, ist aber nur ein aus rother Enzianswurzel, Pomeranzenschalen, Anis, Ingber etc. bereiteter bitterer Schnaps.

33. *Englischer Patent-Wasch-Krystall* von Brass Guiliame & Comp. ist ein aus 6 Proc. Wasserglas, 29 Proc. trockner Soda und 60 Proc. doppelt kohlensaurem Natron hergestelltes Pulver mit 5 Proc. Wasser.

34. *Eau dentifrice* vom Dr. Pierre ist eine mit Anilin roth gefärbte Tinctur von Sternanis.

35. *Pearce's* priv. *Magenessenz*, wie sie von 15 adeligen und 70 bürgerlichen Apothekern Oesterreichs, namentlich von v. Töröck in Pest und von v. Weiss in Wien, verkauft wird, ist eine Mischung von Tinctura amara und Tinctura pomorum Aurantii, so dass der Name „Pearce“ ihr wohl nur untergeschoben wurde.

Die folgenden 3 Geheimmittel sind von Wittstein (Vierteljahresschrift XVI, 570) untersucht worden:

36. *Bleichsuchtpulver* von Gerzabeck ist eine Mischung der Pulver von Anis, Zucker und Eisen, welches letztere davon 14 Procent beträgt.

37. *Zahnpasta* von Bergmann kann völlig nachgeahmt werden, wenn man 50 Theile einer feinen Oelseife und 25 Theile weissen Zucker in 25 Theile 40procentigen Weingeist löst, ein wenig Pfeffermünzöl hinzusetzt, die Mischung mit Anilinroth färbt und Erkalten lässt.

38. *Zahnseife* von Bergmann hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende Pasta, nur muss noch ein wenig Zimmetöl hinzugefügt werden.

39. *Holländische Gesundheitskörner* von Didier. Wiewohl es längst bekannt ist (Jahresb. für 1863 S. 187), dass dieselben nur die Samen von Sinapis alba sind, so scheinen sie doch immer noch sehr lukrative Geschäfte zu begründen. Dieterich (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 573) berechnet jetzt z. B., dass diese Senfindustrie, nachdem sie über 40 Jahre fortgesetzt worden, einen reinen jährlichen Durchschnittsgewinn von 1500 Thalern gewährt habe (in 40 Jahren also 60000 Thaler).

40. Hoefeld's Mittel gegen *Sommersprossen* umfasst nach Dieterich (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 575) eine aus 1/2 Drachme weissen Präcipitat und 1/2 Unze Ceratum simplex bestehende *Salbe* und einem aus einer Lösung von 4 Gran Campher in 2 Drachmen Benzoëtinctur, 1/2 Unze Seifenspiritus und 4 Unzen Rosenwasser bestehendem Waschwasser.

41. *Fenchel-Honigextract* (schlesischer) von Eger in Breslau ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 2) nicht mehr wie früher (Jahresb. für 1863, S. 187) ein mit Fenchelöl schwach riechend gemachter Mel depuratum, sondern seit Anfang des Jahres 1866 ein Gemisch von 1 Theil Mel depuratum und 2 Theilen Malzsyrup, auf 1 Pfund mit 2 Tropfen Fenchelöl vermischt.

42. *Krüsi-Altherr's* Bleichsuchtsmittel ist nach Scholl & Strauss (Industrieblätter IV, 15) ein Gemisch von Eisenfeile, Violenwurzel, Gummi und einem geschmacklosen grünen Pflanzenpulver, und

43. Thrusi's Mittel gegen Bleichsucht ist ein ganz ähnliches Pulver, nur viel billiger zu haben.

44. *Gichtwatte*, aromatische, welche in Crefelder Zeitungen ausgeboten wird, ist nach den „Industrieblättern IV, 22“ ein Stück schlechter Watte, auf der einen Seite mit einer höchst schwachen spirituösen und mit etwas einer violettrothen Lackfarbe (Kugellack) versetzten Theerauflösung bestrichen.

45. *Tutamentum* von Dr. Hess ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 30) eine Lösung von $^1/_2$ Loth Glycerin, $^1/_{24}$ Loth krystallisirtem kohlensauren Natron, $^1/_{40}$ Loth chlorsaurem Natron und $^1/_{36}$ Loth Kochsalz in 7 Loth Wasser, parfümirt mit 3 bis 5 Tropfen Campherspiritus, wahrscheinlich von dem Erfinder hergestellt durch Vermischen von $^1/_2$ Loth Glycerin, $5^1/_2$ Loth Wasser und $1^1/_2$ Loth Liquor Natri chlorati (Liqueur de Labarracque).

46. *David's-Thee* von F. Frangl in Prag ist (Industrieblätter IV, 34) ein Gemisch von Herba Centaurii minoris, Hb. Hyssoqui, Hb. Scandic. odoratae, Herba Marrubii albi, Flor. Millefolii, Lichen islandicus und Hb. Cardui benedicti, sehr fein zerschnitten und zu gleichen Theilen vermischt.

47. *Mundwasser* vom Dr. Pfeffermann ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 39) eine filtrirte Tinctur von 1 Loth Sternanis, $^1/_8$ Loth Nelken, $^1/_8$ Loth rother China mit 24 Loth 80procentigem Alkohol und 10 bis 12 Tropfen Pfeffermünzöl.

48. *Anosmin-Fusspulver* des Dr. Bernar in Wien ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 50) eine Mischung von $3^1/_2$ Loth pulverisirtem Alaun und $^1/_6$ Loth Meismehl.

49. *Venetianischer Balsam* von J. F. Regenspurger ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 54) eine trübe und nicht unangenehm riechende, nicht stark spirituöse Flüssigkeit, welche $^6/_{10}$ Loth Seife, $^1/_{25}$ Loth kohlensaures Kali, $^1/_{10}$ Loth kohlensaures Natron, $^1/_{18}$ Loth Glaubersalz, $^1/_{20}$ Loth Kochsalz und sehr kleine Mengen Bergamottöl und anderes Parfüm enthält (also wohl einfach durch Lösung einer kosmetischen Seife in Branntwein hergestellt).

50. *Papier chimique anti-asmatique* von Ricon in Paris kann nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 78) nachgeahmt werden, wenn man 2 Loth Salpeter in 16 Loth Wasser auflöst, mit der Lösung dann Streifen von Fliesspapier tränkt, trocknet, andrerseits $^1/_2$ Loth Lobelia mit 6 Loth absolutem Alkohol auszieht und mit dieser Tinktur jene Streifen tränkt und wieder trocknet.

51. *Pasta die Roma* von Polt & Gruber besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 82) aus 50 Proc. eines Gemisches von Schweineschmalz und Cacaoöl, 6 Proc. Seifenpulver,

12 Proc. eines sehr unreinen Glycerins, 3 Proc. weissem Bolus, 5 Proc. Gummi, 1½ Proc. Storax oder Benzoe, und 2½ Proc. Wasser.

52. *Eâu de Naple.* Dieses milchartige, „Neapolitanische Schönheitswasser“ ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 82) eine Lösung von ½ Loth Borax in 4 Loth dest. Wasser und 2 Loth Rosenwasser, vermischt mit der Lösung von 1/24 Loth Campher in ⅛ Loth Benzoëtinctur.

53. *Hausbalsam* von Herbst ist nach Frickhinger (Industrieblätter IV, 86) eine mit ⅛ Loth Cochenille roth gefärbte Mischung von 36 Loth Spiritus Melissae und 6 Loth Eau de Cologne.

54. *Regenerationspillen* von Dr. Richard. Davon enthalten 120 Stück nach Horn (Industrieblätter IV, 98) ½ Loth Campher, ⅝ Loth Enzianextract und ⅜ Loth Althäwurzelpulver. Sie sind mit Lycopodium conspergirt. Die *Injection* dazu ist eine Mischung von 1/60 Loth Zinkvitriol, 14 Loth Wasser und 1/25 Loth safranhaltiger Opiumtinctur.

55. *Schneeberg's-Kräuter-Allop* von Bittner in Gloggnitz und Wilhelm in Neukirchen ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 106) nur der in früherer Zeit gebräuchliche wahre Syrupus Capillorum Veneris.

57. *Akusticon* (Ohrenessenz) von Pserhofer betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 110) 1 Loth gewöhnliches Glycerin, mit ⅕ seines Gewichts Theer von Tannenholz geschüttelt und filtrirt und mit der Lösung von einigen Tropfen Cajeputöl in Weingeist versetzt.

58. *Cholera-Medicin* von Schneider in Chrostowo ist nach Horn (Industrieblätter IV, 118) eine Mischung der ausgepressten Säfte von der Schafgarbe und Löwenzahn mit Brennspiritus.

59. *Puritas* (specifische Mundseife) von Faber in Wien ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 118) eine Mischung von 30 Proc. Seifenpulver, 50 Proc. Schlämmkreide, 15 Proc. Florentiner oder Carmoisinlack und 5 Proc. Alaun, parfümirt mit etwas wohlriechendem Oel. 1¼ Loth davon kosten 1 Gulden Oester.

60. *Mammillarium*, ein vollständiger Apparat für wunde, zarte und flache Brustwarzen von Pfitzmann in Leipzig, umfasst nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 119) 1) eine Flasche mit ½ Loth einer braunen, spirituösen und nach Nelken riechenden Lösung als Balsam, 2) einen Glashut mit Gummi-Saugaufsatz, und 3) zwei aus Leinwand genähte und mittelst Draht steif gehaltene Brustwarzhüllen (elastische Hüte genannt). Alle 3 Theile kosten 2 Thaler!

61. *Gesundheits-Ratafia* von Krafft ist nach Horn (Industrieblätter IV, 126) ein aus 4½ Loth Zucker, 6½ Loth Wasser, 6 Loth starkem Spiritus, ¼ Loth Pomeranzenschalentinctur, ¼ Loth unreifer Pomeranzentinctur, ⅙ Loth Gewürztinctur, ⅙ Loth

Wermuthtinctur, 1 Tropfen Pfeffermünzöl, 5 Tropfen Essigäther hergestellter und durch Zuckercouleur gefärbter Schnaps.

62. *Quintessence balsamique du Harem*, zur Wiederherstellung und Erhaltung der Schönheit und Jugendfrische, ist nach Hildwein (Industrieblätter IV, 138) eine filtrirte Mischung von $^1/_3$ Loth Perubalsam, $^1/_6$ Loth Lavendelöl und $^1/_{120}$ Loth Campher in 8 Loth starkem reinen Spiritus.

63. *Gesundheitsseife* und *Universalseife* von Oschinsky Nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 142) besteht davon die *erstere* in einer Lösung von 7 Theilen Fettseife und 5 Theilen Harzseife in 88 Theilen Brennspiritus, und die *andere* in einer Mischung von 10 Theilen Seife, 8 Theilen Wachs, 5 Theilen Harz, 70 Theilen Fett (hauptsächlich Palmöl), 7 Theilen Wasser, und Spuren von Lavendel- und Rosmarinöl.

64. *Kosmetisches Mundwasser* von Pohlmann. Dieses früher patentirt gewesene Kosmeticum besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 146) in einer aus 8 Loth Anissamen, 8 Loth Zimmet, 4 Loth Guajacharz, 4 Benzoe und 4 Quentchen Bertramswurzel mit 8 Pfund höchst rectificirtem Alkohol bereiteten Tinctur, die dann noch mit 2 Quentchen des feinsten Pfeffermünzöls und 1 Pfund Löffelkrautwasser vermischt worden ist.

65. *Kraftpulver* von Dittmann wird nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter, IV, 158) erhalten, wenn man 50 Theile trocknes Eichenrindenextract in 150 Theile Wasser löst, 80 Theile Hordeum praeparatum und 40 Theile Dextrin dazu setzt, nach gehöriger Vereinigung zur Trockne verdunstet und zu Pulver zerreibt.

66. *Sirop de lait jodique* von Bonyer ist eine französische Specialität, welche nach der Untersuchung von Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 190) gleich beschaffen nachgeahmt werden kann, wenn man 200 Theile Kuhmilch mit 60 Theilen Rohrzucker und etwas kohlensaurem Natron versetzt, dann $^1/_6$ Theil Jodkalium hinzufügt und die ganze Mischung auf 100 Theile verdunstet. Eine Flasche, welche 12 Loth von dieser weissen, latwergenartigen und angenehm süss schmeckenden Masse enthält, die mit Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit gibt, kostet bei Bonyer 24 Sgr., während sie nach obiger Vorschrift hergestellt höchstens 2 Sgr. kosten kann.

67. *Aricin-Pomade* des Apothekers Bittner in Gloggnitz zur Belebung und Erhaltung des Haarwuchses ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 194) eine gute Pomade, welche keine Spur von Aricin enthält, und welche sehr theuer ist, indem $2^1/_2$ Loth derselben 12 Sgr. kosten.

68. *Eau dentifrice des Cordilières* (Recette Indienne). Pariser Geheimmittel, welches nach den Versuchen von Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 206) selbst bereitet werden kann, wenn man $^3/_4$ Loth (Zollgewicht) rothe oder gelbe Chinarinde und $^1/_2$

Loth Zimmtrinde mit 16 Loth Wasser einige Male aufkocht, dann 17 Loth vom stärksten Alkohol, 20 Tropfen Zimmetöl, 40 Tropfen Nelkenöl, 50 Tropfen Sternanisöl und 90 Tropfen Pfeffermünzöl dazu setzt, tüchtig durchschüttelt und colirt. Auf diese Weise erhält man von diesem Cosmeticum 15 Mal so viel für höchstens 12 Sgr., als aus der Pariser Fabrik für 20 Sgr. geliefert wird.

69. *Schweinepulver*, gegen laufenden Brand etc. bewährtes, von Swoboda, und zu haben in der Kreisapotheke zu Kornenburg, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 210) eine Mischung von 34 Theilen Antimonium crudum, 16 Th. eines Gemisches von Kreide und weissem Bolus, 5 Th. Schwefelblumen, 30 Th. Chili-Salpeter und 8 Th. pulverisirter Enzianswurzel.

70. *Kalulia*, ein früher für G. Kesch in Oesterreich privilegirtes Zahnreinigungsmittel, wird nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 210) erhalten, wenn man 4 Unzen Ratanhiawurzel, 1$^1/_8$ Unzen Alaun, $^1/_4$ Unze Sternanis und $^1/_8$ Unze Cochenille mit 4 Pfund und 2 Unzen (p. med.) echtem und reinem Franzbranntwein 4 Tage lang digeriren lässt, dann 2 Pfund und 6 Unzen Flusswasser dazu setzt, wieder 3 Tage lang digerirt, nun filtrirt und 80 Gran Pfeffermünzöl, 80 Gran Pomeranzenöl und 50 Gran Sternanisöl darin auflöst.

71. *Mixtura stomachico-hepatica* vom Hofrath B. v. Gombos in Pest ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 162) eine grüne Flasche mit 12 Loth eines schlechten, Gyps, Kochsalz und Thonerde enthaltenden weissen Weins, welche 20 Sgr. kosten.

72. *Elixir Deslauriers toni-febrifugue au Quinquina et Caffé.* Ist in der Vauquelin-Deslauriers'schen Apotheke in Paris zu haben, und fanden Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV) darin: 30 Proc. Zucker, 5 Proc. Extractivstoffe und Gerbsäure, $^1/_2$ Proc. Chinin, $^1/_8$ Proc. Cinchonin, $^1/_4$ Proc. Caffein, $^1/_4$ Proc. Citronensäure und 14 Proc. Weingeist. 20 Loth davon kosten 1 Thaler 10 Groschen, und zur Hälfte des Preises kann dieses Elixir in jeder Apotheke hergestellt werden, wenn man 1$^1/_4$ Loth China regia, 1 Loth schwach geröstete und gemahlene Caffebohnen, 1 Loth Zucker und $^1/_6$ Loth Citronensäure mit 15 Loth Wein eine Zeitlang maceriren lässt, dann einmal aufkocht, colirt, 5 Loth Zucker und 1 Loth Spiritus zusetzt.

73. *Eau de Cythere* (Rue de Montmartre 151 à Paris) ist ein Haarfärbemittel, wovon $^1/_2$ Pfund 2 Thaler 20 Groschen kostet. Nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 170) ist es eine Lösung von 4 Theilen Chlorblei und 8 Theilen krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron in 88 Theilen destillirtem Wasser, welche durch Bildung von Schwefelblei schwarz färbt. Dasselbe erzeugt sich auch schon beim Aufbewahren sehr langsam, nur sieht man es nicht in den dazu benutzten grünen Gläsern.

74. *Zahnmittel* von L. Höcker in Ronneburg. Besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter IV, 174) aus einer *Tinctur*,

welche eine Lösung von 3 Theilen Nelkenöl und 1 Theil Cajeputöl in 2 Theilen starkem Alkohol ist, und aus einem *Pulver*, welches ein sehr fein zerriebenes Gemisch von 6 bis 7 Theilen doppelt kohlensaurem Natron und 1 Theil Kochsalz ist.

Gleichwie anderswohin wird nach Peckolt (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 285) von Frankreich und Nordamerika aus auch nach Brasilien ein für das nicht sachverständige Volk eben so nachtheiliger als unwürdiger Handel mit Geheimmitteln betrieben, und hat derselbe bereits 2 derselben beschrieben und chemisch untersucht. Das eine davon betrifft ein

75. *Eau de la Floride* aus Frankreich, dessen Fabricant sich zu nennen geschämt zu haben scheint, weil es in eleganten, 8eckigen, flachen Gläsern mit Glasstöpseln, die mit feinem weissen Leder mittelst eines rosafarbenen und eine kleine Medaille von Zinn tragenden Bandes überbunden sind, versandt wird, welche mit auf Email eingebrannter Schrift nur die Bezeichnung auf der einen Seite „Eau de la Floride" und auf der andern „Rue de Richelieu 112" an sich tragen. Der Inhalt ist eine 200 Grammen wägende, farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, auf deren Boden sich ein pulverförmiger Absatz befindet. In diesem Absatz fand Peckolt

Gepulverten Schwefel	13,00	Grammen
Kohlensaures Bleioxyd	1,20	„
Gebrannte Magnesia .	0,40	„
Gebrannte Kalkerde .	0,20	„
Schwefeleisen	0,13	„
Arsenik	0,02	„

während die davon abfiltrirte Flüssigkeit als eine Lösung von 12 Grammen Bleizucker in 200 Grammen Wasser mit 12 Tropfen Patchouliöl erkannt wurde. Das Arsenik scheint durch den Schwefel hineingekommen zu seyn.

Schüttet man also jene Pulvermischung in diese Lösung, so hat man das Geheimmittel für etwa ebenso viele Groschen als es Thaler in Brasilien (daselbst nämlich 7 Thlr.) kostet. Das Mittel soll das Grauwerden und Ausfallen der Haare verhindern, den Haarwuchs befördern und Ausschlag und andere Uebel des Kopfes gut heilen. Das andere Mittel ist die

76. *Prompto-Allivio* oder „rasche Erleichterung" von Dr. Radway etc. in New-York zur Heilung der Pocken ohne Narben, ist eine klare, hellrothe Flüssigkeit in einem 4eckigen Glase, welche etwa 5 Unzen beträgt, ätherisch riecht, kühlend, beissend und campherartig schmeckt. Peckolt fand in derselben nach Procenten:

Campher	0,200
Harzartigen Stoff aus einer Capsicum-Art	0,035
Eine fette Säure	1,489
Kali	2,076
Natron	0,231
Aetherweingeist von 0,857 spec. Gew. .	12,000

Weingeist von 0,950 spec. Gew. . . 40,000
Wasser 43,969

Wahrscheinlich hat man dazu das Pericarpium einer Capsicum-Art mit Aether extrahirt und den Auszug dann mit Campher und Spiritus vermischt.

Dieses Mittel und noch 2 andere, deren Analyse Peckolt nachfolgen lassen will, hat Radway mit einem Buche in gelbem Umschlag begleitet, worauf das Bild eines Krankenzimmers zu sehen, worin einige Patienten im Sterben liegen, andere gesund aus den Betten springen, und worin wunderbare Dinge zu lesen sind.

Endlich so habe ich hier noch zu berichten, dass das im vorigen Jahresberichte, S. 3 unter No. 42 aufgeführte Werk von Wittstein über die Geheimmittel unter demselben Titel und in demselben Verlage, wie vorauszusehen war, bereits in zweiter vermehrter und mit der Jahreszahl 1868 versehener Auflage erschienen ist. Der erste, die Literatur enthaltende Bogen dieses Berichts war längst gedruckt, als mir das Werk zur Anzeige zuging, werde es aber in die Literatur des nächsten Berichts aufnehmen.

g. Miscellen.

1. *Reagenspapier.* In dem prachtvollen rothen Farbstoff der Blätter einer von dem holländischen Kunstgärtner Verschaffelt eingeführten und nach demselben *Coleus Verschaffelti* genannten strauchartigen Zierpflanze scheint Böttger (Buchn. N. Repertorium XVI, 571) das empfindlichste Reagens auf Alkalien und Erden entdeckt zu haben. Für die Anwendung zu solchen Zwecken sucht man eine möglichst gesättigte Lösung des Farbstoffs in mit wenig Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkohol auf die Weise zu erzielen, dass man die frischen Blätter darin ausziehen lässt und sie so oft wiederholt gegen neue frische Blätter wechselt, bis der Auszug intensiv genug gefärbt ist. Dann tränkt man mit demselben schmale Streifen von schwedischem Filtrirpapier und lässt diese an der Luft trocknen, worauf sie prachtvoll roth erscheinen und sich in einem gut schliessenden Glase gut conserviren. Taucht man diese Streifen in Wasser, welches so geringe Mengen von Alkalien und Erden enthält, dass Lackmus- und Curcumpapiere keine Reaction mehr zeigen, so färben sie sich mehr oder weniger schön grün, und da freie Kohlensäure dabei kein Hinderniss ist, so färben sie sich auch grün, wenn das Wasser auch nur Spuren von kohlensauren alkalischen Erden aufgelöst enthält. Eben so färben sie sich auch grün, wenn man sie in die Dämpfe hält, welche beim Verbrennen organischer Körper weggehen, die dabei auch nur wenig Ammoniak erzeugen.

2. *Tannin-Extract*, wie es neuerdings aus Amerika massenhaft nach Europa exportirt wird, ist ein aus der Rinde der *Hemlock-* oder *Schierlings-Tanne* (Abies canadensis) fabricirtes braunes

Extract von Syrupconsistenz, von dem 1½ Gallonen (etwa 6 Liter) ¾ Dollars kosten und in der Wirkung 100 Pfund Eichenrinde gleich kommen sollen. Es enthält nach Nessler (Polyt. Centralblatt 1867, S. 541) 61,1 Proc. Wasser, 14,3 Proc. Gerbstoff und 24,6 Proc. andere Stoffe. Da die Eichenrinde 7,8 bis 13,2 Proc. Gerbstoff enthält, so dürfte es derselben bei gleichem Gewichte in der Wirkung ungefähr gleich zu stellen und wegen der leicht löslichen Beschaffenheit noch vorzuziehen seyn. Es handelt sich dabei also nur um den verschiedenen Preis.

3. *Wheat phosphates* (Weizenphosphate) betrifft ein angeblich zweckmässigeres Präparat, wie das Pulver zu der

Suppe von Liebig für Kinder (Jahresber. für 1866 S. 205) wenn es sich um eine Unterstützung ihrer Ernährung handelt, welches die bekannte Praxis der Engländer erfinden liess, und welches bei denselben das Liebig'sche Pulver bereits schon mehr oder weniger verdrängt hat. Hager (Pharmac. Centralhalle VIII, 13) nennt dasselbe

Zuckerhaltiges Weizenkleienextract und er theilt dafür die folgende Bereitungsweise mit: Man extrahirt Weizenkleie mit siedendem Wasser, verdunstet den colirten Auszug sofort bis zur Extractdicke, setzt diesem Extract ¼ seines Gewichts pulverisirtem Milchzucker und seine doppelte Gewichtsmenge Hutzuckerpulver zu, lässt es damit austrocknen, zerreibt die Masse zu Pulver und vermischt dasselbe innig mit 1 Proc. Chlornatrium, ½ Proc. Chlorkalium und ½ Proc. doppelt-kohlensaurem Kali. — Wir können dieses pulverförmige Gemisch

Extractum furfuris Tritici saccharatum nennen. Es enthält demnach ausser den letzteren Zusätzen die phosphorsauren Salze und die extractiven Bestandtheile aus den Corticalschichten der Weizenfrüchte, und es soll weder die Milch ersetzen noch als ausschliessliches Nahrungsmittel dienen, sondern es soll die gewöhnliche Nahrung für schwächliche Kinder mit leicht assimilirbaren blut- und knochenbildenden Stoffen verstärken, und daher werden der gewöhnlichen Nahrung für jene täglich 2, 3, 4 bis 6 Theelöffel voll von dem Pulver beigemischt.

4. *Bengalische Flammen.* Zu einem *grünen* Feuer hält Leube (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 104) wegen der häufigen Nachfrage gewöhnlich eine kleine Menge einer Mischung von 3 Theilen chlorsaurem Kali, 2 Theilen Schwefelblumen und 8 Theilen salpetersaurem Baryt vorräthig, ohne dass dieselbe etwas Bedenkliches dargeboten hätte, und nur einmal fand er den Pfropfen von dem Glase herausgetrieben und eine partielle Verbrennung an der Oberfläche der Masse. Als er aber kürzlich einmal eine grössere Menge davon hatte bereiten lassen und dieselbe in einem Schiebkasten einige Wochen lang verwahrt hatte, bemerkte er in dem Zimmer den Geruch nach schwefliger Säure und ein Geräusch in dem Kasten, und als er deshalb denselben hervorzog, schlug ihm die grüne Flamme der ganzen Mischung entgegen. Leube leitet

diese Selbstentzündung davon her, dass er ungewaschene Schwefelblumen angewandt habe, deren Schwefelsäure etwas von den oxydirenden Säuren frei gemacht und diese dann die Verbrennung der ganzen Masse eingeleitet hätten. Er räth daher ganz entschieden, nur gut ausgewaschene Schwefelblumen zu dieser Mischung in Anwendung zu bringen, was auch Wittstein in einer angehängten Notiz, worin er Leube's Beobachtung als auch schon von Andern gemacht nachweist, für nothwendig erklärt. Die im vorigen Jahresberichte, S. 379, angeführte Mischung mit einem Zusatz von Holzkohlenpulver und Stearin dürfte sich mit ungewaschenen Schwefelblumen hergestellt wohl noch gefährlicher ausweisen.

5. *Fruchtessenzen*. Für eine Reihe von 15 der wichtigsten Flüssigkeiten dieser Art hat Kletzinsky (Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 268) die Bereitung angegeben. Man löst in allemal 100 Volumen Alhohol von 0,830 specif. Gewicht nach Volumen auf für

Aepfel-Essenz 2 Aldehyd, 10 valeriansaures Amyloxyd, 1 Chloroform, 1 Essigäther, 4 Glycerin, 1 Salpeteräther und 1 einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure in Alkohol.

Ananas-Essenz 1 Aldehyd, 5 buttersaures Aethyloxyd, 10 buttersaures Amyloxyd, 1 Chloroform und 3 Glycerin.

Aprikosen-Essenz 2 Amyl-Alkohol, 5 valeriansaures Aethyloxyd, 10 buttersaures Aethyloxyd, 1 buttersaures Amyloxyd, 1 Chloroform, 4 Glycerin, 1 oenanthsaures Aethyloxyd und 1 einer kalt gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Birnen-Essenz 5 essigsaures Aethyloxyd, 10 essigsaures Amyloxyd und 10 Glycerin.

Citronen-Essenz 2 Aldehyd, 1 Chloroform, 10 Citronenöl, 10 essigsaures Aethyloxyd, 5 Glycerin, 1 Salpeteräther und 1 einer kalt gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol und 10 einer kalt gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Erdbeeren-Essenz 1 ameisensaures Aethyloxyd, 5 buttersaures Aethyloxyd, 2 buttersaures Amyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 3 essigsaures Amyloxyd, 2 Glycerin, 1 salicylsaures Methyloxyd und 1 Salpeteräther.

Himbeeren-Essenz 1 ameisensaures Aethyloxyd, 1 Aldehyd, 1 benzoesaures Aethyloxyd, 1 buttersaures Aethyloxyd, 1 buttersaures Amyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 1 essigsaures Amyloxyd, 4 Glycerin, 1 oenanthsaures Aethyloxyd, 1 salicylsaures Methyloxyd, 1 Salpeteräther, 1 sebacylsaures Aethyloxyd, 1 einer kalt gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol und 5 einer gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Johannisbeeren-Essenz 1 Aldehyd, 1 benzoësaures Aethyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 1 oenanthsaures Aethyloxyd, 1 einer kalt gesättigten Lösung von Benzoësäure in Alkohol, 1 einer kalt gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol und 5 einer kalt gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Kirschen-Essenz 5 benzoësäures Aethyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 3 Glycerin, 1 oenanthsaures Aethyloxyd, 1 einer kalt gesättigten Lösung von Benzoësäure in Alkohol.

Melonen-Essenz 2 Aldehyd, 1 ameisensaures Aethyloxyd, 5 valeriansaures Aethyloxyd, 4 buttersaures Aethyloxyd, 3 Glycerin und 10 sebacylsaures Aethyloxyd.

Orangen-Essenz 2 Aldehyd, 1 ameisensaures Aethyloxyd, 1 benzoësaures Aethyloxyd, 1 buttersaures Aethyloxyd, 2 Chloroform, 5 essigsaures Aethyloxyd, 1 essigsaures Amyloxyd, 10 Glycerin, 10 Orangenschalenöl, 1 salicylsaures Methyloxyd und 1 einer kalt gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Pfirsich-Essenz 2 Aldehyd, 5 ameisensaures Aethyloxyd, 2 Amyl-Alkohol, 5 valeriansaures Aethyloxyd, 5 buttersaures Aethyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 5 Glycerin, 5 Persicoöl und 1 sebacylsaures Aethyloxyd.

Pflaumen-Essenz 5 Aldehyd, 1 ameisensaures Aethyloxyd, 2 buttersaures Aethyloxyd, 5 essigsaures Aethyloxyd, 8 Glycerin und 4 Persicoöl.

Trauben-Essenz 2 Aldehyd, 2 ameisensaures Aethyloxyd, 2 Chloroform, 10 Glycerin, 10 oenanthsaures Aethyloxyd, 1 salicylsaures Methyloxyd, 3 einer kalt gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol und 5 einer gesättigten Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Weichsel-Essenz 5 benzoësaures Aethyloxyd, 10 essigsaures Aethyloxyd, 1 Persicoöl, 2 einer kalt gesättigten Lösung von Benzoësäure in Alkohol und 1 einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure in Alkohol.

6. *Esprit d'Ylangylang* ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 478) mittheilt ein neues, in Paris und London vor allen anderen bereits beliebt gewordenes Parfüm, dessen Hauptbestandtheil das flüchtige Oel aus der

Unona odoratissima (Uvaria odorata) ist, welches der Pariser Apotheker Rigaud etwa vor 3 Jahren zuerst in den Handel gebracht hat, das Pfund zu 800 Franken, während Gehe & Comp. dasselbe in ihrem neuesten Preiscourante das Loth schon zu 6 Thlr. 10 Gr. offeriren. Es ist das höchst lieblich riechende Oel aus den Blüthen dieses Traubenbaumes aus der Familie der Anonaceen, der auf ostindischen Inseln wild und cultivirt vorkommt. Ref. besitzt eine kleine Portion dieses Oels und glaubt, dass es unter den Parfüms bald allgemein den ersten Rang mit einnehmen wird, zumal wenn der Preis durch Concurrenz erst niedriger geworden. Der Geruch ist höchst fein, ätherartig und kann mit dem von Hyacinthen und Narcissen verglichen werden. *Ylangylang* heisst der Baum bei den Einwohnern, daher der obige Name.

6. *Kitt zum Dichten der Körke für Gasröhren* etc. Zu diesem Endzweck hat Tollens (Zeitschrift für Chemie X, 504) die Masse vorzüglich anwendbar gefunden, welche Sorel und Feichtinger (Jahresb. für 1865 S. 206) zum Ausfüllen hohler Zähne

und zum Abformen kleiner Gegenstände empfohlen haben, wenn man sie auf folgende Weise bereitet und anwendet:

Man vermischt käufliches Zinkweiss mit seiner gleichen Gewichtsmenge feinem Sand und vereinigt das Gemisch mit einer Chlorzinklösung (welche hierzu Eisen etc. enthalten kann) von 1,26 specif. Gewicht bis zum gleichmässigen Brei, zu dem ungefähr eben so viel Zinklösung erforderlich ist, als man Zinkweiss anwendet.

Ist die Chlorzinklösung stärker, so erhärtet der Brei zu rasch um gut applicirt werden zu können, und ist sie schwächer, so erhärtet er nicht genügend. Aber mit einer Lösung von 1,26 spec. Gewicht hergestellt kann man ihn vor dem Erhärten sehr gut anbringen. Man drückt den Kork etwas in den Hals der Apparate so ein, dass oben ein 1 bis 2 Linien hoher Hohlraum um die Glasröhre herum entsteht, befeuchtet diesen Hohlraum ringsum mit derselben Chlorzinklösung, füllt ihn dann mit dem eben verfertigten Kitt und drückt diesen etwas an dem Glasrohr hinauf. In wenig Minuten ist dann der Kitt erhärtet und ein völlig gasdichter und so dauerhafter Verschluss hergestellt, dass man z. B. eine Waschflasche für Chlor schon 1/4 Jahr lang ohne jede Reparatur gebraucht hatte.

Derselbe Kitt eignet sich auch zum Einkitten von Glasröhren in Hülsen, zum Verschluss von Rissen an Blech-Apparaten etc.

7. *Magnesia-Cement* ist eine ähnliche und zu gleichen Zwecken sehr vortheilhaft und stellenweise wohl noch angenehmer verwendbare Masse, wie die vorhergehende von Zink, welche Sorel (Compt. rend. LXV, 102) erfunden hat und einfach auf die Weise bereiten lehrt, dass man *Magnesia usta* in eine Lösung von *Chlormagnesium* einrührt, bis man eine plastische formbare Masse hat, welche dann um so fester erhärtet, je concentrirter die Lösung von Chlormagnesium war, und in den meisten Fällen erreicht man den Zweck damit, wenn sie 1,161 bis 1,263 spec. Gewicht hat. Die erhärtete Substanz ist weisser und härter wie alle anderen Cemente. Die eben erst hergestellte noch weiche Masse lässt sich eben so wie Gypsmörtel formen, und gibt, wenn man sie mit passlichen Körpern vermischt, Producte die eben so hart und gefärbt sind wie Marmor. Sie besitzt ein so grosses Binde-Vermögen, dass 1 Theil mehr als 20 Theile Sand, Kalk und andere indifferente Stoffe zu harten Blöcken conglomeriren kann.

8. *Galazyme* ist ein dem Kumiss der Kirgisen gleich zu achtendes, von Dr. Schnepp (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins V, 103) gegen katarrhalische Lungenleiden, Phthisis und Auszehrungs-Krankheiten mit Erfolg angewandtes geistiges Getränk, welches erhalten wird, wenn man frische und neutral reagirende Eselsmilch von 1,033 spec. Gewicht mit Sauerteig oder Bierhefe angemessen vermischt und einer Temperatur von +15—18° aussetzt und die dann eintretende Gährung nun 3 Tage lang fortdauern lässt. Das Product ist eine in der Consistenz der Milch ähn-

liches, weder Käse- noch Butterklümpchen eingemischt enthaltendes, säuerlich spirituös schmeckendes und so viele Kohlensäure absorbirt enthaltendes Liquidum, dass es beim Schütteln perlt und schäumt. Lässt man die Gährung länger fortdauern, so bekommt das Product einen herben und bitterlichen Geschmack.

Wo die Eselsmilch sparsam und theuer ist, kann man auch 2 Theile davon mit 1 Theil frischer Kuhmilch versetzen. Eine solche Mischung geräth bei +10 bis 18° schon nach 10 bis 15 Stunden in Gährung.

9. *Schönheitsmittel, genuesisches für Damen.* Dafür gibt ein Ungenannter (Archiv der Pharmacie CLXXIX, 58) die folgende Vorschrift:

Man löst 1 Drachma benzoesaures Natron in 8 Unzen Citronylwasser (anstatt dieser Lösung kann man auch 1 Drachma reines kohlensaures Natron in 8 Unzen Citronylwasser lösen und die Lösung mit Benzoesäure exact sättigen), setzt 2 Unzen türkisches Orangeblüthwasser, 2 Drachmen concentrirtes Bittermandelwasser und 1/2 Unze Glycerin hinzu, filtrirt und parfümirt mit einigen Tropfen Reseda-Veilchen- und Hyacinthen-Essenz.

10. *Glycerinseife, flüssige* ist ein Product der Fabrik von Sarg in Wien, welches so angenehme Eigenschaften besitzt, dass schon grosse und ausgedehnte Geschäfte damit gemacht werden und Marquart in Bonn den Betrieb für Norddeutschland davon übernommen hat.

Sie ist nämlich ein völlig klares, hellbraunes, dickflüssiges und parfümirtes Liquidum, enthält kein freies Alkali, gibt weniger Schaum wie gewöhnliche Seife, und 1 Theelöffel voll reicht zum Waschen der Hände völlig hin. Da sie nun aber so hoch im Preise steht, dass man sie nur als eine Luxusseife benutzen kann, so hat sich Heeren (Mittheil. des Gewerbevereins im Königreiche Hannover 1866) bestrebt, ein wenigstens beim Gebrauch möglichst Gleiches leistendes Präparat ungleich billiger herzustellen, und scheint ihm dieses auch in folgender Art gut gelungen zu seyn:

Man bringt 100 Theile Olein (Jahresb. für 1864 S. 205) in ein Erwärmung vertragendes Gefäss, setzt 314 Theile Glycerin von 1,12 spec. Gewicht und nach Erwärmung des Gemisches auf +50° unter stetem Umrühren oder Umschütteln noch 56 Theile Kalilauge von 1,34 spec. Gewicht hinzu. Es erfolgt dabei augenblicklich die Bildung der Seife in Gestalt eines ziemlich dünnflüssigen und nur etwas trüben Liquidums, was aber nach mehrtägiger Ruhe beim Filtriren durch Papier klar erhalten wird. Dieses Filtriren geht aber so langsam vor sich, dass es nur einigermaassen gelingt, wenn man rasch, aber doch klar durchlassendes Papier anwendet und dieses zuletzt einmal wechselt. Man kann es jedoch umgehen, wenn man das Liquidum mit gleich viel Wasser verdünnt, nun filtrirt, was dann ganz rasch stattfindet, und wieder auf das ursprüngliche Volum verdunstet, was aber nur auf einem Wasserbade ausgeführt werden darf. Soll dann dieses Liquidum die dickflüs-

sige und honigähnliche Consistenz erlangen, so muss man es noch mit einer in wenig heissem Wasser gemachten und filtrirten Lösung von so viel Pottasche, dass sie $^1/_{10}$ vom angewandten Olein beträgt, unter Umrühren oder Durchschütteln vermischen. Mit Oleum Neroli oder einem anderen beliebten Oele kann das ganze Product dann beliebig parfümirt werden. 1 Pfund desselben kommt auf etwa 4 Silbergroschen zu stehen.

11. *Chimogen* (Kälte-Erzeuger). Dieses im vorigen Jahresberichte S. 343 kurz erwähnte Anästheticum ist, wie Hager (Pharm. Centralhalle VIII, 171) jetzt mittheilt, ein aus den Gasen durch Druck condensirtes Liquidum, welche sich aus dem nordamerikanischen Erdöl entwickeln, angeblich zuerst daraus von Prof. van der Veyde dargestellt. Dieses Liquidum soll so flüchtig seyn und eine solche Tension besitzen, dass Hager es für den mächtigsten Kälteerzeuger zu halten geneigt ist (flüssige Kohlensäure dürfte dasselbe aber doch wohl wenigstens darin übertreffen). Nachdem, was ich im Jahresb. für 1863 S. 70—71 über die Bestandtheile des Erdöls nach Pelouze & Cahours mitgetheilt habe, scheint dasselbe im Wesentlichen wohl *Butylwasserstoff* zu seyn, und wäre dasselbe billig und massenhaft genug zu haben, so würde man damit wohl leicht Wasser in Eis verwandeln können.

12. *Siegellacke.* Zu mehreren rothen und schwarzen Siegellacken gibt ein Ungenannter (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 57) die folgenden Mischungen an:

a) *Für rothe Siegellacke:* Nr. 1 Schelllack, venetianischer Terpenthin und chinesischer Zinnober, von jedem 8 Unzen, Benzoe und Terra sigillata alba oder feinster Marmor von jedem 2 Unzen, Citronenöl 1 Drachma. Nr. 2: Venetianischer Terpenthin und Schelllack von jedem 8 Unzen, Zinnober und Terra sigillata rubra von jedem 4 Unzen, Benzoe 2 Unzen, Citronenöl 1 Drachma. Nr. 3: Schelllack und venetianischer Terpenthin von jedem 8 Unzen, Zinnober 4 Unzen, Drachenblut und Benzoe von jedem 1 Unze, Talkerde 4 Unzen. Nr. 4 *extrafein:* Dammarharz, gebleichten Schelllack und Zinnober von jedem 12 Unzen, venetianischer Terpenthin 4 Unzen, Citronenöl 1 Drachma. Nr. 5 Post- und Packlack: Dammarharz und Colophonium von jedem 8 Unzen, gewöhnlicher Terpenthin 4 Unzen, Mennige und Chromroth von jedem 4 Unzen.

b) *Für feinen schwarzen Lack:* Schelllack und venetianischer Terpenthin von jedem 8 Unzen, Benzoe 2 Unzen, feinste gepulverte oder porphyrisirte Steinkohle 10 Unzen, Citronenöl 30 Gran.

Bei allen Sorten werden die Materialien in bekannter Weise vereinigt und beliebig geformt.

13. *Desinfections-Schwärmer* von Magirus in Ulm betreffen (Wittstein's Vierteljahrsschrift XVI, 598) etwa kleinfingerdicke und fingerlange und mit einem Pulver angefüllte Cylinder von steifem Papier, welche an dem einen hervorragenden Ende angezündet mit Heftigkeit bis zum andern Ende abbrennan und dabei reichlich

schweflige Säure entwickeln, welche also das dadurch eben so leicht als rasch zur Wirkung zu bringende Desinfections-Mittel ist. Das darin eingeschlossene gelblichgraue Pulver ist eine Mischung von 6 Theilen Kohle, 34 Theilen Schwefel und 60 Theilen Salpetersäure (soll aber wohl nur salpetersaures Kali heissen).

14. *Schreib- und Copirtinte, englische*, wird nach einem Ungenannten (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 56) erhalten, wenn man 1 Loth Blauholzextract in einer halben Flasche (12 Unzen?) des besten Holzessigs auflöst, filtrirt und dann noch 1/2 Flasche Wasser dazu setzt. Die Lösung erhält sich sehr gut, und will man sie zum Schreiben mit einer Stahlfeder verwenden, so setzt man zu einer beliebigen Menge derselben so viel einer gesättigten Lösung von Eisen in Holzessig, dass die Schrift beim Trocknen eine dauerhaft bläuliche Schwärze erlangt, was man bald herauszufinden lernt.

Violette Tinte. Dazu löst man nach einem Ungenannten (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 56) 2 Quentchen Blauholzextract in 1/2 Flasche Weinessig, filtrirt, verdünnt die Lösung mit 1/2 Flasche Wasser und löst darin 20 Gran essigsaures Manganoxydul auf. Die Tinte hält sich gut und gibt eine intensiv violette Schrift.

Schwarze Tinte, die sich unverändert aufbewahren und auch ohne Kochen leicht darstellen lässt, wird nach einem Ungenannten (Archiv der Pharmac. CLXXIX, 56) erhalten, wenn man Gerbsäure in dem Verhältniss, wie solches dem Gerbstoffgehalt der Galläpfel gleich kommt, in der nöthigen Menge Wasser löst (dies ist nicht recht klar, und wäre es einfacher und sicherer gewesen, wenn die Wassermenge genau angegeben worden wäre, Ref.), 8 Theile dieser Lösung mit 4 Theilen Essig oder schlechten Rothwein verdünnt, nach einigen Tagen so viel essigsaures Manganoxydul und einer Lösung von Eisen in Holzessig dazu setzt, dass kein Niederschlag erfolgt, die Tinte aber die richtige Schwärze bekommt, und die Mischung nun mit Gummi tragbar macht.

15. *Schnellkitt.* Unter diesem Namen wird (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVIII, 169) eine Lösung von 1 Theil geschmolzenem Bernstein in 1 1/2 Theil Schwefelkohlenstoff empfohlen. Derselbe scheint in zahlreichen Fällen höchst zweckmässig zu seyn, weil er nach dem Aufpinseln oder Aufstreichen augenblicklich trocknet, dann luftdickt schliesst und der zurückbleibende Bernstein bekanntlich gegen fast alle Lösungsmittel höchst indifferent ist.

16. *Mehl.* Wie schon S. 12 angegeben, hatte Flückiger vor einigen Jahren eine Prüfungsweise des Mehls auf unorganische Beimischungen mit Chloroform empfohlen. Nach neueren Versuchen hält er es für rascher ausführbar und noch zweckmässiger, wenn man das Mehl (anstatt mit Chloroform) mit Kalilauge oder einem Malzauszug digerirt, worin sich Stärke, Kleber etc. rasch auflösen, während die für die Verfälschung angewandten Substanzen dann leicht weiter zu ermitteln sind.

17. *Neue Suppe für Kinder*. Unter diesem Namen habe ich im Jahresberichte für 1865 S. 205) über ein von Liebig vorgeschlagenes Milch-Surrogat für Kinder referirt, welches nachher auch *Künstliche Milch* genannt worden ist (weil Liebig selbst in einem französich verfassten Aufsatze — Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. VI, 112 — dasselbe *Lait artificiel* genannt hatte) und eine allgemeine Aufmerksamkeit hervorgerufen hat, namentlich auch bei der „Academie imperiale de Médecine" in Paris, von welcher dann Guibourt, Boudet und Poggiale zu einer gründlichen Prüfung und Beurtheilung dieses Nahrungsmittels aufgefordert wurden. Das Resultat ihrer Prüfung haben dieselben nun auch schon im „Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. VI, 116, 120 und 125, 212—220 und 363—313" mitgetheilt. Ich kann hier nur darauf hinweisen mit dem Bemerken, dass diese künstliche Milch von allen 3 Experten keine günstige Beurtheilung erfahren hat.

18. *Hausmittel*. Anstatt der oft schädlichen oder nichts nutzenden Geheimmittel empfiehlt Dr. Butese (Pharmac. Zeitschr. für Russland VI, 587 u. 588) zum Vorräthighalten und Gebrauch im Hause gegen gewisse Uebel die folgenden 2 Tropfenarten:

a) *Aromatische Pfeffermünztropfen*. Man löse 1/2 Unze bestes Pfeffermünzöl, 3 Drachmen Anisöl, 1 Drachma Nelkenöl und 1/2 Scrupel Corianderöl in 1 Pfund Alkohol. Davon sollen 10 und mehrere Tropfen mit Zucker oder Wasser genommen werden gegen Erbrechen, Uebelkeit, Schmerz in der Herzgrube, Magenkrämpfe, Windkolik etc.

b) *Absinthtropfen*. Man löse 1/2 Unze rectificirtes Wermuthöl, 2 Drachmen Anisöl, 1/2 Scrupel Orangeschalenöl, 1/2 Scrupel Citronenöl und 1/2 Scrupel Corianderöl in 1 Pfund Alkohol. Davon sollen 10 Tropfen des Morgens nüchtern, vor dem Frühstück, Mittagsessen und Abendessen genommen werden zur Erwärmung des Magens, Erregung der Verdauung schwerer und fetter Speisen, gegen Blähungen etc. mit versüsstem Branntwein, auch zugleich mit Elixir Aurantiorum compositum etc.

III. Toxicologie.

Von

Dr. A. Husemann,
Professor der Chemie und Physik in Chur.

Das nachstehende Referat berücksichtigt, wie dies bereits im vorigen Jahrgange dieses Berichtes geschehen und motivirt ist, alle diejenigen im Laufe des Jahres 1867 erschienenen toxicologischen Arbeiten, welche für Pharmaceuten ein besonderes Interesse darbieten, so dass z. B. Alles, was die detaillirten physiologischen Wirkungen der toxischen Substanzen angeht, wenn es sich nicht um Epoche machende Arbeiten handelt, fortgelassen wurde, während andererseits die chemischen Verhältnisse und ganz besonders der Nachweis der Gifte vorwaltende Besprechung finden. Ausserdem sind, da die Trennung der Pharmacologie und Toxicologie beinahe zu den Unmöglichkeiten gehört, auch einige den Pharmaceuten interessirende neue Thatsachen aus der Materia medica in den Bericht verwebt, bei deren Auswahl ebenfalls die Vermeidung physiologisch-therapeutischer Einzelheiten massgebend gewesen ist.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Husemann, Th., Supplementband zu Th. und A. Husemann's Handbuch der Toxikologie. Auch unter dem Titel: Handbuch der Toxikologie. Im Anschlusse an die zweite Auflage von A. W. M. van Hasselt's Handleiding tot de vergiftleer für Aerzte und Apotheker bearbeitet, von Dr. med. Th. Husemann und Dr. phil. A. Husemann. Supplementband. Berlin, G. Reimer. II und 187 pp. in gr. 8.
2. Otto, Fr. Julius (unter Mitwirkung von R. Otto), Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich chemischen Untersuchungen. Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamten und Juristen; Leitfaden im Laboratorium und bei Vorträgen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Braunschweig, Vieweg und Sohn. X u. 116 pp. in gr. 8.
3. Duflos, Adolf, Die Prüfung chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und ihre Ermittelung in Gemengen. Ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, für Aerzte, Apotheker, gerichtliche Chemiker und Criminalrichter. Mit 40 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen. Breslau, Hirt. XXIV u. 208 pp. in 8.
4. Horsley, John (Cheltenham), The toxicologists guide: a new manual on poisons giving the best methods of manipulations to be pursued for their detection (post mortem or otherwise). Illustrated by coloured and other diagrams. London, Longmans, Green and Co. 1866. VI und 73 pp. in 8.

5. Cooley, A. J., The mixture book; or mixtures pharmacopoeial, hospital and magistral, their preparations, formulae, doses, leading tests, and synonyms, including quack medicines. London. 219 pp. in 8.
6. Macdonald, Angus, Supplement to Dr. E. Scoresby-Jackson's Note-book on materia medica, containing the alterations and new preparations introduced into the British pharmacopoeia. Edinburgh, Maclachlan & Stewart. 46 pp. in 8.
7. Orosi, G., Manuale dei medicamenti galenici e chimici con la descrizione dei loro caratteri, la loro preparazione, la virtù terapeutica etc. Firenze, Camelli. 1867. 1017 pp. in 16.
8. Wittstein, G. C., Manuale della medicina segreta, ossia raccolta di tutte le medicine segrete analizzate sino ad ora, del dott. G. C. Wittstein. Traduzione italiana di F. Folbert. Firenze, Loescher. 469 pp. in 8.
9. Headland, Frederick William, On the action of medicines in the system. Fourth edition, revised and enlarged. London, John Churchill sons. XVIII und 449 pp. in 8. (Ausgezeichnetes Buch.)
10. Bouchardat, A., Nouveau formulaire magistral précéde d'une notice sur les hôpitaux de Paris, de généralités sur l'art de formuler, suivi d'un précis sur les eaux minérales et artificielles, d'un mémorial thérapeutique etc. 14 édition, révue, corrigée d'après le codex 1866, augmentée. Paris, Germer Baillière. VIII und 600 pp. in 16.
11. Posner, L. und Simon, Carl Eduard, Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre. Mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Arzneimittel, sowie der 7. Auflage der Preussischen und der neuesten Bearbeitungen sämmtlicher deutschen und fremden Pharmacopöen. Sechste Auflage. Berlin, Hirschwald. XI u. 710 pp. in 8.
12. Strumpf, F. L., Die Lehre von der Arzneiverordnung nach den neuesten Bestimmungen mit Darlegung der Grammen- und Unzenberechnung. Berlin, L. Oehmigke. VIII u. 122 pp. in 8. (Recht brauchbar).
13. Just, Otto, Heilformeln für Aerzte und Wundärzte von weil. Prof. Dr. J. C. W. Walther in Leipzig. Nach der Pharmacopoea Germaniae und Grammengewicht neu bearbeitet. Leipzig. VIII und 253 pp. in 16.

Th. Husemann hat zu dem von ihm in Gemeinschaft mit Ref. bearbeiteten Handbuche der Toxicologie einen Supplementband ausgearbeitet, in welchem die seit dem Erscheinen des erstgenannten Werkes (1862) gemachten sehr bedeutenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Giftlehre sowol in physiologischer und medicinischer Beziehung als in Hinsicht auf den gerichtlichen Nachweis, kritisch gesichtet, dargestellt sind. Auch hat der Verfasser eine Reihe von Ergebnissen eigner Forschungen, die bisher in Journalen nicht veröffentlicht wurden, in dem Buche niedergelegt. Die Stellen, wo sich die citirten Arbeiten finden, deren Benutzung im Originale dem Verfasser als dem bisherigen Referenten über die Toxicologie in diesem Jahresberichte sehr erleichtert wurde, sind, was im Handbuche nur seltener geschehen konnte, überall genau angegeben.

Die dritte Auflage der Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von Otto ist eine umgearbeitete und wesentlich bereicherte. Die Bereicherung besteht zu einem nicht geringen Theile in eignen neuen Beobachtungen des Verfassers auf dem Gebiete der forensischen Chemie. Der specielle Theil unseres Referats wird davon Zeugniss ablegen. Die Umarbeitung hat sich besonders auf die Anordnung des Stoffs erstreckt. Während nämlich in den früheren Auflagen die grössere erste Hälfte des Buches dem Arsen gewidmet war, und der Verf. in einzelnen Abschnitten und unabhängig von einander die Ausmittelung der übrigen Metallgifte, des Phosphors, der Blausäure, des Alkohols und Chloroforms und der giftigen Alkaloide behandelte, hat der Verfasser in der neuesten Auflage seiner Anordnung den Fall zu Grunde gelegt, dass kein Fingerzeig auf die Natur des vorhandenen Giftes hinweist, dass

also sämmtliche bekannteren Gifte in Betracht zu ziehen sind. Die Erörterung der Abscheidungs- und Erkennungsmethoden der einzelnen Giftstoffe findet daher jetzt in der Reihenfolge Statt, wie sie der in einem solchen Falle einzuschlagende systematische Gang erheischt. Nach einer kurzen, neu hinzugekommenen Einleitung über forensisch-chemische Untersuchungen im Allgemeinen beginnt der Verfasser mit der Ausmittelung des Phosphors und der Blausäure; dann folgen die Untersuchungsmethoden auf giftige Alkaloide und verwandte Stoffe, und den Beschluss machen die metallischen Gifte. Anhangsweise ist dann noch die Prüfung auf Alkohol und Chloroform und die Erkennung der Blutflecken behandelt und das Verfahren der Dialyse in seiner Anwendung auf die gerichtliche Chemie besprochen. Bezüglich des Werthes der Dialyse für letztere spricht sich der Verfasser dahin aus, dass er sich nicht einen einzigen Fall zu vergegenwärtigen vermöge, wo er sie an die Stelle der üblichen Methoden setzen würde. Hierin dürfte der Verfasser wohl etwas zu weit gehen, wenn as auch gewiss vollkommen richtig ist, dass die Bedeutung dieses Verfahrens für die gerichtliche Chemie anfangs sehr überschätzt ist. Dass es Fälle gibt, wo die Dialyse, neben dem gewöhnlichen Verfahren angewandt, dem Gerichtschemiker werthvolle Aufschlüsse zu geben vermag, das zeigen u. a. die weiter unten referirten Berichte von Fresenius über zwei von ihm ausgeführte gerichtlich-chemische Arsen-Untersuchungen. — Was die Auswahl der in dem Buche behandelten Untersuchungsmethode betrifft, so erklärt der Verfasser nur solche gegeben zu haben, die von ihm selbst erprobt seien, und verwahrt sich gegen den etwa zu erhebenden Vorwurf der Unvollständigkeit. Vielleicht dürfte es manchem Leser des vortrefflichen Büchleins erwünscht gewesen sein, wenn auch der vollständig übergangene Nachweis der Mineralsäuren, der Alkalien und einiger Leichtmetallsalze darin Berücksichtigung gefunden hätte.

In letzterer Beziehung vollständiger ist das Werk von A. Duflos. Es ist nach Angabe des Verfassers ganz besonders dazu bestimmt, als Leitfaden bei practischen Uebungen für angehende Gerichtschemiker zu dienen. Die verschiedenen chemischen Gifte sind darin in acht Abtheilungen rubricirt. In der ersten Abtheilung werden die chloroidischen Gifte, nämlich Chlor, Brom, Jod und deren Verbindungen mit den Alkalimetallen behandelt. Die zweite Abtheilung umfasst die sauren Gifte und berücksichtigt die Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und die Pflanzensäuren, Kleesäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure. Daran schliessen sich als dritte Abtheilung die alkalischen Gifte, welche in ätzende, kohlensaure und geschwefelte Alkalien zerfallen. Die vierte Abtheilung der salzigen Gifte enthält Alaun, Salpeter, Salmiak, Chlorbarium, kohlensauren Baryt und chromsaures Kali. Die fünfte Abtheilung bildet der Phosphor. Die sechste umfasst die Metallgifte, die siebente die Cyangifte, von denen Blausäure, Blausäurehaltige Oele und Wässer und die Cyanüre des Kaliums, Zinks und Quecksilbers besprochen werden, und die letzte und achte Abtheilung die Alkaloide, von denen aber nur Coniin, Nicotin, Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Atropin und Anilin Erwähnung finden. Innerhalb jeder Abtheilung sind zunächst die Wirkungen der ihr angehörenden Giftstoffe auf den lebenden Organismus kurz geschildert und zugleich die bewährtesten Gegenmittel angegeben. Dann folgt eine genaue Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Körper, insbesondere eine ausführliche Angabe der zu ihrer Erkennung dienenden Reactionen, und zum Schluss eine Schilderung der zweckmässigsten Methoden, die zu ihrer Abscheidung aus organischen Gemengen in Anwendung zu bringen sind. Zahlreiche in den Text eingefügte Abbildungen nach Originalzeichnungen erhöhen die Brauchbarkeit des Buchs, für welche die reichen Erfahrungen des Verfassers auf dem behandelten Gebiete eine weitere Bürgschaft sind.

Der im Berichte des vorigen Jahres unter der Literatur angeführte, aber nicht besprochene Toxicologists guide von Horsley hat im Wesentlichen denselben Zweck wie Otto's Buch, ist indessen viel kürzer im Einzelnen, obschon manche von Otto nicht berücksichtigte Gifte, z. B. Anilin, Nitro-

benzin darin erörtert sind. Im speciellen Berichte werden einzelne neue Reactionen auf Alkaloide und Angaben über den Werth der Farbenproben Mittheilung finden.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

Wir geben hier zunächst, wie es in Zukunft stets für das Berichtsjahr geschehen wird, eine Uebersicht der selbstständigen Schriften auf dem Gebiete der Toxicologie und Pharmacologie, wobei wir dies Mal auch auf das Vorjahr zurückgreifen müssen:

1. Hirsch, M., Die specifische Ursache der Cholera und ihre Behandlung mit Schwefelammonium. Mainz. 16 pp. in 8. 1866.
2. Ziegler, George, M. D., Researches on the medical properties and applications of nitrous oxide. Philadelphia. 66 pp. in 8. 1865.
3. Préterre, A., De l'emploi du protoxyde d'azote pour pratiquer des opérations chirurgicales et extraire les dents sans souffrances. 31 pp. in 8.
4. Mac Auliffe, De l'emploi de l'ammoniaque à hautes doses dans le traitement du tétanos. Paris. Thèse. 1866.
5. Chapuzot, P. L., Étude médicale sur le phosphore. Thèse. Paris. 1866.
6. Groos, Adolph, Die acute Phosphorvergiftung. Berl. Inaug. Diss.
7. Weihe, Frid. Aug., De intoxicatione phosphorica acuta. Diss. Berol.
8. Müller, Otto, Die acute Phosphorvergiftung. Diss. Berl.
9. Chariner, Maximilian, Die acute Phosphorvergiftung mit besonderer Rücksicht auf die Wirkung des Phosphors in den ersten Wegen. Diss. Berl.
10. Alter, W., Experimentelle Untersuchungen über die Ursachen des Icterus bei Phosphorvergiftung. Diss. Breslau.
11. Hartmann, Jul., Zur acuten Phosphorvergiftung. Diss. Dorpat. 1866.
12. Sartisson, Fr., Ein Beitrag zur Kenntniss der Jodkaliumvergiftung. Diss. Dorpat. 1866.
13. Rabuteau, A., Étude expérimentale sur les effets physiologiques des *fluorures* et des composés métalliques en général. Paris. 148 pp. in 8.
14. Papillaud, Léon, Essai sur l'action thérapeutique de l'arséniate d'antimoine. Paris. 32 pp. in 8.
15. Grobon, Louis, De l'arsénic en thérapeutique. Thèse. Paris.
16. Buisson, L., Étude sur le sous-nitrate de bismuth et son emploi thérapeutique. Thèse. Paris.
17. Marmisse, Nouvelles sources d'émanations plombiques. Paris. 96 pp. in 8.
18. Lefrançois, Jules, Considérations sur l'intoxication saturnine primitive et en particulier sur l'encéphalopathie. Thèse. Paris.
19. Hillairet, Amedée, Étude clinique sur la colique de plomb. Thèse. Paris.
20. Vaullegard, Alfr. Ferd., Considérations sur la colique de plomb. Thèse. Paris. 1865.
21. Krüger, Ferd., Ueber chronische Bleivergiftung. Diss. Berlin.
22. Sandras, C. L., De l'emploi du fer en thérapeutique et en particulier du phosphate de fer nouveau codex. 2 édition. Paris. 52 pp. in 8.
23. Saillon, Cas d'empoisonnement accidentel d'un enfant de cinq ans, determiné par l'ingestion d'un fragment de tablette de couleur (bleu de Prusse ou cyanure de fer). Lyon. 1866. 16 pp. in 8.
24. Richer, P., De l'emploi thérapeutique du perchlorure de fer. Thèse. Paris.
25. Gaulon, P. E., De l'emploi thérapeutique du phosphate de chaux. Thèse. Paris.
26. Forestier, E., De la médication alcaline. Thèse. Paris. 1865.
27. Morel, L. P. H., De l'action des alcalins dans le traitement des maladies. Thèse. Paris.

28. Churchill, J. F., Recueuil d'observations, mémoires, rapports et documents sur le traitement de maladies de poitrine an moyen d'hypophosphites. Paris. 1866. 168 pp. in 8.
29. Condy, H., Question de priorité! Propriétés des permanganates alcalins. Paris. 48 pp. in 8.
30. Isnard, Ch., Therapeutischer Gebrauch des Arsenik gegen die Krankheiten des Nervensystems. A. d. Französischen mit Anmerkungen von C. J. Le Viseur. Erlangen, Enke.
31. Friedberg, Hermann, Die Vergiftung durch Kohlendunst. Klinisch und gerichtsärzlich dargestellt. Berlin. XII und 183 pp. in 8.
32. Laroche, G., Sur les paralysies consécutives à l'empoisonnement par la vapeur de charbon. Thèse. Paris. 1865.
33. Tavera, J. B., De l'intoxication par le sulfure de carbone. Thèse. Paris. 1865.
34. Schulinus, H., Untersuchungen über die Vertheilung des Weingeistes im thierischen Organismus. Diss. Dorpat. 1865.
35. Sulzynski, Marian, Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers auf den thierischen Organismus. Dorpat. 1866.
36. Legras, A. B., Contributions à l'emploi thérapeutique de l'alcool. Thèse. Paris.
37. Juliano, G., Essai sur l'alcoolisme. Thèse. Paris.
38. Gingeot, Essai sur l'emploi thérap. de l'alcool chez les enfants, et en général sur le rôle de cet agent dans le traitement des maladies aiguës fébriles. Paris. 8.
39. Day, A., Methomania, a treatise on alcoholic poisoning. Boston. 8.
40. Becker, Christ. Aug., Das Aceton (Acetonol), der geheime Weingeist der Adepten, Spiritus Vini Lulliani s. philosophici und seine medicinische Anwendung für Chemiker und Aerzte bearbeitet. Zweite mit einer Einleitung vermehrte Ausgabe. Mühlhausen in Thüringen. 8.
41. Stahmann, Die Anwendung des Chloroforms und der Chloroformtod. Halle. 97 pp. in 8.
42. Sabarth, Fr., Das Chloroform. Eine Zusammenstellung der bisher über dasselbe gemachten wichtigsten Erfahrungen und Beobachtungen vorzüglich in physiologischer und medicinischer Beziehung. Würzburg. VI und 272 pp. in 8.
43. Genty, F. O., Du chloroforme et de son emploi dans les opérations chirurgicales et obstétricales. Thèse. Paris.
44. Simon, E., Parallèle de l'action de l'éther et de l'action du chloroforme, tirée d'après 200 anésthésiations faites par l'auteur. Motifs pour préférer le chloroforme dans la pratique chirurgicale. Nancy. 46 pp. in 8. Extrait des mémoires de l'académie de Stanislas.
45. Pétrequin, J. E., Nouvelles recherches sur le choix à faire entre le chloroforme et l'éther rectifié pour la pratique de la médecine opératoire. Lyoo. 34 pp. in 8.
46. Ellis, Robert, M. D., On the safe abolition of pain in labour and surgical operations by anaesthesia with mixed vapours. London. 80 pp. in 8.
47. Schmiedeberg (Dorpat), Ueber quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute und sein Verhalten gegen dasselbe. Dissertation. Dorpat.
48. Suin, L. A., De l'amylène au point de vue anesthésique. Thèse. Paris. 1865. 109 pp.
49. Gatine, L. H., Sur la glycérine et particulièrement de son emploi dans les affections cutanées. Thèse. Paris. 1865.
50. Boboeuf, P. A. F., Mémoire adressé à l'Académie des sciences sur l'acide phénique, de la priorité de son étude et de ses applications, des dangers de son emploi pour la cautérisation, et les médications internes. Propriétés du phénole sodique pour la guérison des brûlures, coupures, écorchures, blessures, récentes et anciennes, de la gale

des maladies de la peau, l'assainissement et la purification des habitations, des navires, ainsi que pour prévenir ou neutraliser les épidémies, le typhus, le choléra etc., de ses applications à l'hygiène, à l'industrie, à l'agriculture. Paris, 1865. 90 pp. in 8.
51. Parisel, F. L., De l'acide phénique au point de vue pharmaceutique. Thèse. Paris. 39 pp. in IV.
52. Hoffmann, Wold, Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Wirkung der Carbolsäure und des Kamphers. Dissertation. Dorpat. 1866.
53. Buchholz, W., Ueber die Einwirkung der Phenylsäure (Carbolsäure) auf einige Gährungsprocesse. Dissertation. Dorpat. 1866.
54. Preyer, W., Die Blausäure. Physiologisch untersucht. In zwei Theilen. Bonn. 1868. 106 pp. in 8.
55. Laroque, H., Du collodion et de son emploi thérapeutique en médecine et en chirurgie. Thèse. Montpellier.
56. Boudier, M. Emile, Des champignons au point de vue de leurs caractères usuels, chimiques et toxicologiques. Mémoire couronné par l'Académie de méd. de Paris (Prix Orfila). 1866. Paris. 136 pp. in 8. u. 2 lithogr. Tafeln.
57. Husemann, Th., Die Pilze in ökonomischer, chemischer und toxikologischer Hinsicht. Eine von der kaiserl. Academie der Medicin mit dem Orfila'schen Preise gekrönte Schrift von Emile Boudier. Mit Genehmigung des Verfassers aus dem Französischen übertragen und mit Anmerkungen versehen. Mit 2 lith. Tafeln. 1867. X u. 181 pp. in gr. 8.
58. Wagner, M. H., Der Schwämmesammler. Geniessbare Schwämme und ihre Merkmale. Mit erläuternden in den Text gedruckten chromoxylographischen Abbildungen. Troppau. 21 pp. in gr. 8.
59. Du gluten, de ses diverses préparations et de son emploi au point de vue de la thérapeutique et de l'hygiène dans le traitement du diabète, des maladies de poitrine et de consomption, de l'affaiblissement général, des maladies d'estomac et de l'obésité, par les successeurs Durand et Comp. à Toulouse. 30 pp. in 8.
60. Fauchey, A. M., Recherches sur les propriétés physiologiques et thérapeutiques de la vératrine. Paris. Thèse.
61. Kocher, Theodor (Bern), Behandlung der croupösen Pneumonie mit Veratrumpräparaten. Würzburg, Stahel. 96 pp. in 8.
62. Hirt, L., Veratrinum quam habeat vim in circulationem, respirationem et nervos motorios. Vratislaviae. Diss. 8.
63. Bezold, Albert von, Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium in Würzburg. Erstes Heft. Toxicologische Beiträge. 1. Ueber die physiologischen Wirkungen des schwefelsauren Atropins von A. v. Bezold und Dr. Friedr. Bloebaum. 2. Ueber die physiologischen Wirkungen des essigsauren Veratrins von A. v. Bezold und Dr. L. Hirt. Mit 6 lith. Taf. Leipzig. 156 pp. in 8.
64. Kohlrausch, O., Ueber die Zusammensetzung einiger essbaren Pilze, mit besonderer Berücksichtigung ihres Nahrungswerthes. Diss. Göttingen. 35 pp. in 8.
65. Carlblom, Gustav, Ueber den wirksamen Bestandtheil des ätherischen Farrenkrautextracts. Diss. Dorpat.
66. Rulle, Joh., Ein Beitrag zur Kenntniss einiger Bandwurmmittel und deren Anwendung. Diss. Dorpat.
67. Raulin, O. J. M., De l'emploi thérapeutique du tannin. Thèse. Paris, 1865.
68. Grimaux, Ed., Du haschisch ou chanvre indien. Thèse. Paris.
69. Foissac, M., Du camphre. Thèse. Paris.
70. Rheinwald, H., Die Störungen in den Verdauungsorganen mit Rücksicht auf die Heilwirkungen des Rhabarbers. Ein Beitrag zur Gesundheitspflege. Berlin. 1865.
71. Legroux, A., Action physiologique de la digitale. Thèse. Paris.

72. Lelion, Etude physiologique et thérapeutique de la digitale. Thèse. Paris.
73. Percy, Digitaline, its chemical, physiological and therapeutical action. Philadelphia. 8.
74. Camus, Ed., Etude sur l'antagonisme de l'opium et de la belladone. Thèse. Paris. 1865.
75. Raynaud, Alfr. Edm., Antagonisme de l'opium et de la belladone. Thèse. Paris.
76. Kay, C. Chr. Th., Ueber den Antagonismus zwischen Opium und Belladonna. Diss. Jena. 1866.
77. Bloebaum, F., De vi physiologica Atropini sulfurici. 1866. Gryphiae.
78. Lefébure, Jules, Du tabac. Thèse. Paris.
79. Roque-d'Orbcastel. Intoxication par le tabac. Toulouse. 1866.
80. Lundahl, B., Tabak ist Gift. Physiologischer und psychologischer Einfluss des Tabaks auf den menschlichen Organismus. 3. Auflage. Berlin. 8.
81. Simonnet, Ad., Essai sur les effets généraux causés par l'usage du tabac à fumer. Montpellier. 53 pp. Thèse.
82. Barouille, Em. Eug., Emploi thérapeutique des plantes de la famille des labiées. Thèse. Paris. 1865.
83. Voisin, Auguste et Liouville, Henri, Etude sur le curare, comprenant des recherches et des expériences sur les animaux, la dosologie, les voies d'introduction, les propriétés physiologiques et thérapeutiques de cette substance chez l'homme, suivies de considérations pratiques et médico-légales. Paris. 26 pp. in 8. 2 Tafeln.
84. Fraser, Thomas R., Preliminary Notice of the Akazga ordeal of West-Africa, and of its active principle. London. 8 pp. in 8.
85. Huss, Magnus, Om Kaffe, den Bruk och Missbruk. En Folkskrift, Rikets Husshallning Sillskepis tillegnad. Stockholm. 1865. 68 pp. in 8.
86. Herbst, H., Beitrag zur Kenntniss der antiseptischen Eigenschaften des Chinins. Diss. Bonn. 8.
87. Penny, Frederick, and Adams, James, On the detection of aconite by its physiological action, being a note of experiments made in connection with the trial of Dr. E. W. Pritchard. Glasgow, 1865. 28 pp. in 8. Mit 1 Tafel.
88. Barret, Paul Emile, Étude sur les préparations galéniques de l'opium inscrit au codex de 1866. Thèse. Paris.
89. Liné, Charles, Étude sur la narcéine et son emploi thérapeutique. Thèse. Paris. 1865.
90. Oetinger, Wilh., Das Narcein als Arzneimittel. Diss. Tübingen. 41 pp. in 8.
91. Vée, Améd. Aléx., Recherches chimiques et physiologiques de la fève du Calabar. Thèse. Paris. 1865.
92. Fraser, Thomas R., On the physiological action of the Calabar bean, Physostigma venenosum Balf. Edinburgh. 1867. 73 pp. in IV.
93. Westermann, Wilh., Untersuchungen über die Wirkung der Calabarbohne. Diss. Dorpat.
94. Fuentes, Manuel, Mémoire sur le coca de Perou. Paris. 8.
95. Hautefeuille, Paul, Recherches sur les résines. Paris. 1865. Thèse.
96. Schaur, Alfons, Beitrag zur Ermittlung der Ursachen des verschiedenen Verhaltens einiger Harze gegen den Darm. Diss. Dorpat. 1866.
97. Erhard, A., Die giftigen Pflanzenalkaloide und deren Ausmittelung auf mikroskopischem Wege. Passau, 1866. 77 pp. in 8. 14 Tafeln.
98. Nachtmann, Der Blutegelsumpf im Zimmer. Wien.
99. Radecki, Rud. Friedr., Die Cantharidenvergiftung. Diss. Dorpat. 144 pp. in 8.
100. Fumouze, Armand, De la cantharide officinale. Thèse. Paris.

101. Encognère, Des accidents causés par la piquure du serpent de la Martinique. Montpellier. 1865.
102. Hemmer, Moritz, Experimentelle Studien über den Einfluss faulender Stoffe auf den thierischen Organismus. München. VI u. 170 pp. in 8.
103. Schweninger, Franz, Ueber die Wirkung faulender Substanzen auf den lebenden thierischen Organismus. München. 31 pp. in IV.
104. Raison, Wilhelm von, Experimentelle Beiträge zur Kenntniss der putriden Intoxication und des putriden Giftes. Diss. Dorpat. 1866.
105. Weidenbaum, Emil, Experimentelle Studien zur Isolirung des putriden Giftes. Diss. Dorpat.

a) Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Schwefel.

Asphyxie durch schweflige Säure. — Nach einer Mittheilung im Journ. de Chim. méd. Fevr. erscheinen die Räucherungen mit Dämpfen von Schwefel und schwefliger Säure nicht ungefährlich. In einem Pariser Hause, wo das Erdgeschoss von einer Korbfabrik eingenommen war, in welcher zum Bleichen der Weiden Schwefelräucherungen vorgenommen wurden, bekam die im erstem Stock wohnende Familie des Hausherrn und deren Dienerschaft starke Benommenheit des Kopfes, so dass dies Verfahren untersagt wurde. Als der Fabrikant während einer Reise dieser Familie die Schwefelräucherungen wieder in Anwendung gezogen, erkrankte in der Nacht der Rückkehr der Hausherr, welcher sich trotz des sehr unangenehmen Geruches in seinem Zimmer schlafen gelegt hatte, so bedenklich, dass man ihn am nächsten Morgen in einem Zustande von Asphyxie (Erstickung) fand, welcher die dreistündige Anwendung von Wiederbelebungsmitteln nöthig machte, und in gleicher Weise, aber weniger stark waren die Dienstboten afficirt.

Schwefelsäure. — Ein von H. Crawford (Med. Times and Gaz. 16 Febr.) berichteter Selbstmord mit etwa 2 Unzen conc. Schwefelsäure ist interessant durch den völligen Ausgang in Genesung, wozu die frühzeitige Anwendung alkalischer Mittel am wesentlichsten beitrug, und durch den Umstand, dass eine Verätzung des Mundes nicht stattfand, weil die Kranke aus einer Flasche mit sehr langem Halse die Säure getrunken hatte.

2. Jod.

Jodkalium. Toxicologie, von A. Ferrand (Bull. gén. de Thérap. LXXIV. p. 517). Wie im vorjährigen Berichte ein Fall von Jodismus durch gewöhnliche Gaben von Jodkalium mitzutheilen war, so ist diesmal über einen eigenthümlichen Fall zu berichten, wo die Erscheinungen des Jodschnupfens und Jodfiebers sich nach einer Cur einstellten, die an sich zu den ungewöhnlichen gehört. A. Ferrand verordnete einer Dame, welche nach dem innerlichen Gebrauche von täglich 25 Grm. Jodkalium, allerdings

einer sehr hohen Dosis, und nach demjenigen von Jodamylum (Tinctura Jodi in Decoctum Oryzae) die Erscheinungen der Jodvergiftung bekommen hatte, Hemden zu tragen, die in Jodkaliumsolution getaucht und dann getrocknet waren, und nachdem sie ein so mit Jodkalium imprägnirtes Hemd 3 Tage getragen und dann ein zweites angezogen hatte, stellte sich am folgenden Tage der Jodismus mit viel grösserer Intensität ein und hielt sogar 8 Tage an.

Einen recht interessanten Beitrag zur Kenntniss der *Jodkaliumwirkung* gibt Sartisson in seiner Dissertation (Literatur-Verzeichniss N. 12). Derselbe tritt zunächst der Angabe von Heubel entgegen, dass die Jodkaliumaufnahme von Seiten der einzelnen Organe durchaus nur von dem physikalischen und chemischen Verhalten dieser, aber in keiner Weise von vitalen Einflüssen abhängig sei. Es sollten sowol bei Fütterung von Thieren als bei Einspritzung von Jodkaliumlösung in die Blutadern eines eben getödteten Thieres Nieren, Speicheldrüsen, und Lungen am meisten, Leber, Milz, Lymphdrüsen und Muskeln weniger, am wenigsten das Pankreas und gar nichts das Gehirn aufgenommen haben. Sartisson brachte nun die sich so heterogen verhaltenden Speicheldrüsen und Gehirn in Jodkaliumsolution von bestimmter Concentration, in der er sie 48 Stunden liess. Die Prüfung nach sorgfältiger Abtrocknung, nach der Methode von Golfier-Besseyère-Dupré ausgeführt, zeigte, dass bei dem Gebrauche sehr verdünnter Jodkaliumlösungen (1 Mgm. Jod in 1 Cub. Cm. Wasser) die Speicheldrüsen nicht mehr Jodkalium aufnahmen wie das in seinem Bau viel festere Gehirn; bei Anwendung concentrirterer Lösungen gelingt es durch Auswaschen mit destillirtem Wasser den Jodgehalt in beiden Organen bedeutend zu vermindern. Hiernach handelt es sich bei diesen Organen durchaus um keine chemische Affinität zu ihren Bestandtheilen, sondern um blosse Durchtränkung. Dass das Ausscheiden des Jods durch die Speicheldrüsen übrigens unter vitalen Einflüssen steht, erweist Sartisson dadurch, dass er die zu den Speicheldrüsen führenden Nerven an einer Seite durchschnitt und an der anderen unversehrt liess, wonach sich zeigte, dass die entnervte Speicheldrüse stets nur ein Drittel des Jodgehaltes darbot, der sich in der dem Einflusse der Nerven unterstellt gebliebenen Drüse zeigte. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass solche entnervte Speicheldrüsen welk und blutarm sind, auch können darin möglicherweise chemische Veränderungen der Drüsensubstanz Platz greifen. Uebrigens gelang es Sartisson auch im Gehirne eine kleine Menge Jod nachzuweisen.

3. Brom.

Zur physiologischen Wirkung des Bromkaliums, von Albert Eulenburg und P. Guttmann (Virch. Arch. 40. p. 1. Centralblatt f. d. med. Wissensch. Nr. 22. Comptes rend. T. LXIV. 25. p. 1281), J. V. Laborde (Comptes r. T. LXV. 2. p. 80.) und M.

Damourette und Pelvet (Bulletin gén. de Thérapeutique. T. LXXIII. p. 241. 289).

Eulenburg und Guttmann gelangten bei Thierversuchen zu folgenden Resultaten über die Wirkung des Kalium bromatum: Zu 2—4 Grmm. bei Kaninchen subcutan injicirt, bewirkt es raschen Collapsus, Aufhebung der Bewegung und des Gefühls, und tödtet innerhalb 10—40 Minuten unter den Zeichen der Herzlähmung (Athemnoth, Pupillenerweiterung, Vortreten der Augen aus der Augenhöhle und Convulsionen). Der Herztod wird nicht verhindert durch künstlich unterhaltene Athmung bei tracheotomirten Thieren (mit eröffneter Luftröhre). Innerlich in gleicher Dosis und in 25 Proc. Lösung tödtet es unter denselben Erscheinungen und heftiger Anätzung der Magenschleimhaut in derselben Zeit oder noch rascher. — Kleinere Dosen (1—2 Grm.) bewirken selten den Tod, meist nur vorübergehende Abnahme der Herzkraft, Motilitäts- und Sensibilitätsparese und vermehrte Harnsecretion; erfolgt der Tod, so geschieht dies in der Regel erst am 2. oder 3. Tage unter zunehmenden Lähmungserscheinungen und schliesslicher Dyspnoe (Athemnoth) und Convulsionen. Die Sectionen ergeben ausser Hyperämien der meisten Organe und oberflächlichen Ecchymosen (Gefässzerreissungen) in den Lungen nichts Characteristisches, namentlich keine Fettdegeneration in Leber, Herz, Nieren und Muskeln. Im Harn ist Kalium bromatum bei kleinen Dosen noch am 2. Tage nachweisbar. Bei Fröschen zu 1—1½ Gran subcutan injicirt oder innerlich applicirt, bewirkt KBr lebhaften Schmerz, fibrilläre Zuckungen, dann innerhalb 10 Minuten allmäligen Verlust der willkürlichen Bewegung, der Reflexaction und Empfindung an der ganzen Körperoberfläche, dauernde Sistirung der Athembewegungen, Schwäche und Verlangsamung der Ventrikelpulsationen (Schläge der Herzkammern) bei fortdauernden Contractionen der Atrien (Vorhöfe) und endlich dauernden diastolischen Herzstillstand (bei ausgedehntem Herzen); die Lymphherzen hören gleichzeitig oder vorher zu schlagen auf. In einer 2proc. Lösung von KBr sterben Frösche binnen 24 Stunden; in einer 1proc. Lösung bleiben sie in der Regel am Leben. Das KBr ist bei Warm- und Kaltblütern ein intensives Herzgift nach Art der Kalisalze. Es wirkt direct lähmend auf die excitomotorischen Ganglien, resp. auch auf die Herzmusculatur selbst; das einmal zum Stillstand gekommene Herz erholt sich nicht wieder, wird auch für mechanische und electrische Reizung bald unerregbar. Das ausgeschnittene, normal pulsirende Froschherz bleibt in einer 2proc. Lösung in spätestens 5 Minuten dauernd stehen und Injection weniger Tropfen derselben Lösung auf die innere Herzfläche beim lebenden unvergifteten Frosche erzeugt sofortigen dauernden diastolischen Herzstillstand. Motilität, Sensibilität und Respiration bleiben dabei normal. Das KBr wirkt ferner als ein intensives Gift auf die Centralheerde der Motilität, der Sensibilität und der Reflexaction im Gehirn und Rückenmark. Bezüglich der Motilität äussert sich diese Wirkung in Parese oder Paralyse der willkürlichen Muskeln

Aufhören der spontanen Locomotionsbewegungen, Stillstand der Respiration, der Lymphherzen, bezüglich der Sensibilität in gänzlicher Unempfindlichkeit gegen chemische und mechanische Reizung, Toleranz gegen Rückenlage u. s. w. — Reflexbewegungen persistiren anfangs; nur kommen sie wegen der sehr vergrösserten Leitungswiderstände in den motorischen und sensibeln Bahnen äusserst langsam zu Stande. Nach Decapitation des Thieres oder Anbohrung des Gehirns in der Höhe des 4. Ventrikels hört diese Reaction sofort auf. Nach eingetretenem definitiven Herzstillstand erzeugt auch Durchschneidung des Rückenmarks in jeder beliebigen Höhe oder chemische und electrische Reizung vom Rückenmarksquerschnitt aus nicht mehr Zuckung in den Extremitäten. Auf die Nervenplexus, die peripherischen Nervenstämme und Muskeln ist das KBr zunächst ohne Einfluss. Die Erregbarkeit derseben bleibt längere Zeit intact. Bei Ligatur der einen Art. iliaca findet die Motilitäts- und Sensibilitätslähmung in dem unterbundenen Schenkel kaum später und fast in gleichem Verhältnisse statt wie im andern; fibrilläre Zuckungen kommen auf beiden Seiten zu Stande; die Nerven des unterbundenen Gliedes sind ober- und unterhalb der Ligaturstelle gleich reizbar. Nach fortgesetzter Einwirkung vermindert das KBr die Erregbarkeit zunächst der peripherischen Nervenstämme, sodann auch der Muskeln (und der intramusculären Nervenendigungen). Die Abnahme der Erregbarkeit schreitet auch bei vergifteten Thieren centrifugal fort. Muskeln (Sartorius des Frosches), in eine 2proc. wässrige KBr-Lösung gelegt, werden in kurzer Zeit, mitunter schon nach 5 Minuten dauernd unerregbar. Auf den Nervenquerschnitt wirkt dieselbe Lösung weit schwächer; der eingetauchte N. ischiadicus verliert seine Erregbarkeit erst nach längerer Zeit (1 Stunde) vollständig — während bei directer Muskelreizung (Gastrocnemius) noch Zuckungen eintreten. — In allen diesen Beziehungen verhält sich das KBr durchweg analog den übrigen Kalisalzen. Das Br ist für die Wirkung auf Herz und Nervensystem durchaus unwesentlich. Parallelversuche mit reinem Br (in wässriger Lösung) in gleicher oder selbst viel grösserer Dosis wie dasselbe in den angewandten Mengen von KBr enthalten ist subcutan injicirt, lieferten bezüglich der characteristischen, physiologischen und toxischen Phänomene durchaus negative Resultate, ebenso war dies der Fall bei längerem Einathmen von Brom-Dämpfen. — *Bromnatrium* wirkt mindestens 3—4mal schwächer als Bromkalium und tödtet auch nicht unter den characteristischen Vergiftungserscheinungen des KBr. *Bromammonium* bedingt Steigerung der Reflexaction, selbst Tetanus, und wirkt nicht auf das Herz. — In Betreff der therapeutischen Anwendung des KBr fällt vor Allem die physiologische Wirkung desselben auf die Nervencentra in's Gewicht; sie zeigt sich durchaus übereinstimmend mit den empirisch gewonnenen Resultaten, welche dem KBr einen vorzüglichen Einfluss bei Zuständen central gesteigerter Motilität und Sensibilität, bei krankhaft erregter Reizbarkeit einzelner Hirn- und Rückenmarksabschnitte, namentlich der Me-

dulla oblongata (centrale Reflexkrämpfe, Epilepsie), somit eine ausgedehnte antispasmodische, anticonvulsivische und anästhesirende Action zuschreiben. Ein hypnotischer, narcotisirender Effect kommt dagegen dem KBr nicht zu. — Die Anwendung höher gegriffener Dosen, als sie therapeutisch bisher in der Mehrzahl der Fälle zur Verordnung gelangten, dürfte übrigens, wo es sich um Wirkungen auf das Nervensystem handelt, nicht zu scheuen sein, da voraussichtlich erst ganz enorme Gaben beim Menschen toxische Erscheinungen hervorrufen.

Während somit Eulenburg und Guttmann die Wirkung des Bromkaliums denen der Kalisalze gleichstellen, stehen hierzu im Gegensatze die Resultate der von Laborde an Fröschen angestellten Versuche, wobei das Salz, zu 20—40 Cgm. als feines Pulver auf die Schwimmhaut gebracht, mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet zur Resorption gelangte. L. will zuerst Excitationserscheinungen (Tetanus, Trismus) 4—5 Min. nach der Application und von kurzer Dauer beobachtet haben, dann eine Periode des Collapsus, characterisirt durch Schlaffheit der unteren Extremitäten und Aufhören der Reflexe auf Reizung derselben (Stich, Kneifen, Electricität), welche bald auch an den vordern Extremitäten und den Augen sich geltend macht; die spontanen Bewegungen erhalten sich dabei partiell oder total. Die Respirationsbewegungen werden langsamer und cessiren in $1/2$—$3/4$ St., wo das Herz rhythmisch, aber langsamer noch 1—2—3 St. fortschlägt. Die Contractilität der Muskeln und die Reizbarkeit der Nerven ist kurz vor dem Tode noch vorhanden. L. läugnet hiernach, dass das Bromkalium Herz- oder Muskelgift sei und dass es auf das Gehirn wirke, und schreibt ihm eine Action auf das Rückenmark (Vernichtung der Reflexaction) zu. Bromnatrium wirkt nach L. in 2—3facher Dosis nicht toxisch; Jodkalium tödtet Frösche rasch unter convulsivischen Erscheinungen.

Martin-Damourette und Pelvet opponiren sowol Eulenburg und Guttmann als Laborde. Nach kleinen Gaben wollen sie bei Fröschen entschiedene Symptome von Sopor auftreten gesehen haben und auch bei grösseren Dosen halten sie das Gehirn mitafficirt, wenn sich diese Wirkung auch später äussert als die auf die peripherischen Nerven gerichtete. Diese werden zunächst betroffen, und zwar sowol die Motilität als die Sensibilität, und erst nachdem diese ihre Reizbarkeit verloren, wird auch das Rückenmark in gleicher Weise afficirt, auf welches eine specifische Wirkung nicht stattfindet. Ein Herzgift soll das Bromkalium nach M.-Damourette und Pelvet ebenfalls nicht sein, da bei Dosen von 4 Cgm. das Herz von Fröschen, wenn alle übrigen Theile, auch die Rückenmark und Gehirn überlebenden Muskeln, ihre Reizbarkeit verloren haben und die Respiration schon lange cessirt, noch fortschlägt. Auch bei Tauben bewegte sich das Herz auf Reize gleich nach dem Tode noch. Bei Vögeln und Säugethieren führen die Verfasser sogar den Tod auf das Aufhören der Respiration zurück, das bei erstern sehr rapide erfolgt. Eine eigenthümliche,

mit der allgemeinen Wirkung auf Nerven und Muskeln sich verbindende Wirkung fanden M.-Damourette und Pelvet in der *Contraction der Capillaren*, die ganz constant in der Schwimmhaut der Frösche zu beobachten ist; die Einwirkung geht bei hohen Dosen bisweilen in Lähmung und passive Hyperämie über. Die Minderung des Herzschlages, oft sehr bedeutend, ist nicht primäre Wirkung. Die Autoren machen ferner darauf aufmerksam, dass die Paralyse der Muskeln und Nerven sich zunächst in den Parthieen äussert, wo die Application stattfand und zwar in Folge von Imbibition, so dass z. B. bei Injection an der Brust viel rascher Cession der Respirationsbewegung eintritt als bei Application am Bein, und sie wollen dadurch die Angabe der deutschen Forscher erklärt wissen, dass es ein Herzgift sei, indem diese am Vordertheil des Körpers ihre Injectionen gemacht hätten (? Ref.). Von einer specifischen Wirkung des Mittels wollen die Verfasser nichts wissen, vielmehr betrachten sie das Bromkalium als ein das Nerven- und Muskelsystem im Allgemeinen beeinflussendes Medicament, das durch Contact mit den verschiedenen Körpertheilen wirke und so besonders da seine Action ausübe, wohin es in grösserer Menge gelange, z. B. in der Blase, in den Respirationsorganen, zu welchen es sonst keine specifische Beziehung besitzt. Jedenfalls ist nach den vorstehenden Untersuchungen klar, dass wir noch an der Schwelle der Erkenntniss der Wirkung des Bromkaliums stehen und weitere Versuche dringend geboten sind. Sicher von Werth bleiben die Untersuchungen über die

Symptomatologie der Bromkaliumwirkung beim Menschen von Erlenmeyer (Corr. Bl. f. Psychiatrie 19 u. 20). Nach längerer Anwendung grösserer Dosen beobachtete *E.* Röthe, Geschwulst und Schmerz an Lippen, Zahnfleisch, Mundschleimhaut, Gaumensegel, Schlund, Kehldeckel, am Kehlkopfe (in letztem Falle mit Heiserkeit, Husten und Athemnoth verbunden), Ptyalismus (Speichelfluss), Catarrh der Ohrtrompete (mit Ohrensausen und Schwerhörigkeit), Druck und Brennen im Magen, manchmal Brechneigung und Ekel, Brennen in Blase und Harnröhre, ferner Abnahme der Herzenergie, Depression des Nervensystems, characterisirt durch Schläfrigkeit und Apathie, Muskelschwäche, die längere Zeit anhielt, sowie Verminderung der Sensibilität. Abnahme des Gedächtnisses, erschwertes Sprechen beobachtete Erlenmeyer nicht, wohl aber M.-Damourette und Pelvet, die ihrerseits niemals Reizerscheinungen im Schlunde, Schnupfen u. s. w. beobachtet haben wollen.

Hinsichtlich der *Reactionen auf Bromkalium* bemerken Eulenburg und Guttmann, dass dieselben für den Nachweis minimaler Quantitäten in Speichel, Harn u. s. w. durchaus nicht genügend sind und auch nicht annähernd die Genauigkeit der Jodkaliumproben erreichen. Bei einmaliger Einführung einer grösseren Menge in den Organismus oder wiederholter Application kleinerer Dosen ist der Nachweis dagegen öfters sehr leicht; so konnten sie z. B. bei einer Kranken, welche seit längerer Zeit täglich 9 Gran nahm, das Brom durch Behandlung des Harns mit Salpetersäure

und Chloroform (durch völlige Färbung des letzteren) unmittelbar nachweisen, — während bei einem Menschen, der 16 Gran auf einmal bekommen hatte, die zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Prüfung des Harns und Speichels ein negatives Resultat lieferte. Die sicherste Probe ist nach Eulenburg und Guttmann die mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, doch muss man das Chlorwasser zuletzt und in sehr geringer Quantität zusetzen (da sich sonst farbloses Chlorbrom bildet); bei stark gefärbtem Harn ist vorheriges Abdampfen, Glühen oder Extrahiren mit starkem Alkohol und Verdunstung des letzteren nothwendig.

4. Phosphor.

Zur Physiologie und Pathologie der Phosphorvergiftung von M. Bernhardt (Virch. Arch. XXXIX. p. 21), J. Hartmann (Diss. Lit. Verz. N. 11), W. Alter (Diss. Lit. Verz. N. 12), Ranvier (Gaz. méd. de Paris. 27. 28) und O. Schultzen (Centralbl. f. d. med. Wissensch. p. 205).

M. Bernhardt gibt zunächst eine kritische Uebersicht der bisherigen Angaben über den Sectionsbefund bei Phosphorvergiftung, woraus Ref. nur hervorheben will, dass Bernhardt eine Reihe der entzündlichen Erscheinungen (Injection, Erweichung der Magenschleimhaut) als cadaveröse Phänomene betrachtet und unter den Fällen von Gangrän mehrere auf Combination eines chronischen Magencatarrhs und Fäulniss mit Recht bezieht. Versuche, welche B. an Kaninchen, Katzen, Fröschen und Tauben mit Phosphor in Substanz, Zündhölzchenmasse und Ol. phosph. anstellte, ergaben nur 3mal bei Anwendung des ersteren oberflächliche braunschwarze Schorfe, dann überall die von Virchow zuerst angegebene Verfettung der Magendrüsen, welche Verf., obschon er sie 1mal sehr stark bei einer Vergiftung vom Mastdarm aus betrachtete, als primäre Reizung, nicht als durch Blutinfection entstanden betrachtet. Wucherung des interstitiellen Bindegewebes oder deutliche Kernvermehrung konnte B. nicht constatiren.

Hartmann hat unter Buchheim einige Versuche an Katzen und Hunden mit Phosphor, in Substanz in einer Brodpille gegeben, angestellt und ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass die Temperatur in den ersten Tagen abnimmt, dann ein Wechsel von Ab- und Zunahme und schliesslich eine bedeutende Temperatursteigerung eintritt und im Harn nur zeitweise Gallenfarbstoff und Gallensäuren vorhanden sind. Phosphorwasserstoff (PH^3) konnte in keinem Falle im Blute, das nicht alterirt schien, nachgewiesen werden. In Bezug auf die Resorption des Phosphors als solcher weist Hartmann besonders auf die Löslichkeit in Galle hin; während 100 Grm. Wasser, 64 St. bei 36—40° C. mit P stehen gelassen, 0,000227 Grm. Phosphor lösten, wurden in 100 Grm. Galle unter den nämlichen Bedingungen 0,02424 resp. 0,02632 Grm., bei 39° in 53 Stunden 0,00861—0,014, bei 36° C. in 103 Stunden 0,016—0,017 Grm. Phosphor gelöst.

Bei Hunden, welche Alter unter Wyss Leitung nach zuvoriger Anlegung einer Gallenfistel mit P. vergiftete, cessirte der Gallenausfluss aus der Fistel bald und stellte sich Icterus ein; auch liessen sich stets Gallensäuren im Urin nachweisen. Alter weist deshalb die Theorie, wonach der Icterus nur durch Verstopfung der Intestinalportion des Gallengangs resultire, zurück. Da während der Phosphorvergiftung stets die Schleimhaut der Gallengänge in hohem Grade secernirt und ein dem bei Catarrhen andrer Schleimhäute ähnliches Secret liefert, glaubt A., dass durch dieses, wenn es sich in den Gallengängen anhäufe, Verschluss derselben und Resorptionsicterus herbeigeführt werde. Wie dieser Catarrh zu Stande kommt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; ihn als vom Zwölffingerdarm, wo der Gallengang mündet, direct fortgeleitet anzusehen, ist unstatthaft (obschon Gelbsucht nur nach directer Application des Phosphors in den Darm, und zwar, wie verschiedene Versuche von Wyss lehren, auch bei Einbringung in den Mastdarm eintritt, nicht aber bei subcutaner Application), weil nämlich auch bei Durchschneidung des Ductus choledochus nach den Versuchen des Verf. die Phosphorvergiftung von Icterus begleitet ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob die fettige Degeneration bei Phosphorvergiftung als entzündliche Erscheinung aufzufassen sei, brachte Ranvier Phosphorstückchen in die Muskeln von Fröschen, Kaninchen und Meerschweinchen, und da er fand, dass nirgends locale Reizungsphänomene auftraten, wie solche sich den Experimenten des Verf. zufolge stets ergeben, wenn man fremde Körper (Kieselstückchen etc.) in der nämlichen Weise einbringt, will er dem Phosphor eine contrastimulistische, die Ernährung histologischer Elemente abschwächende Action zugeschrieben und die Natur der fraglichen Phänomene als nicht entzündlich erklärt wissen. Er glaubt auch nicht, dass die Zellen selbst das Material der fettigen Entartung darbieten, sondern dass bestimmte Zellen die Fähigkeit besitzen, das Fett aus einem gebundenen Zustande im Blute frei zu machen. Die Veränderungen im Magen und Darm bei Phosphorvergiftung resultiren nach Ranvier aus einer Einwirkung der Salzsäure des Magensaftes auf die ihrer schützenden Decke der Epithelien beraubte Schleimhaut.

Als ein Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens des Stoffwechsels bei Phosphorvergiftungen ist hervorzuheben, dass O. Schultzen nach Phosphorvergiftung bei Menschen und Thieren im Harne constant sehr grosse Mengen von *Fleischmilchsäure* (bis über 10 Gran) fand, vorausgesetzt, dass Ischurie und Albuminurie festgestellt werden konnten. Der zur Syrupsconsistenz eingedampfte Urin wurde mit starkem Alkohol erwärmt, nach 24 Stunden die abgegossene Flüssigkeit eingedunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende unreine Milchsäure wurde nach Versetzen der Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig und Befreien des Filtrats von Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff und von der Essigsäure mit-

telst Abdampfen gereinigt und erwies sich durch Darstellung des Zink-, Kupfer- und Kalksalzes und deren Analyse als Fleischmilchsäure.

Zur Casuistik der Phosphorvergiftung von W. Ebstein (Arch. f. Heilkunde VIII. H. 6 p. 506), Prof. Maschka (Prager Vierteljahrschr. Bd. 36. p. 26), S. O. Habershon (Brit. med. journ. Apr. 13. p. 436), Hillier (Med. Times a. Gaz. Oct. 19), J. Pestel (L' Union med. 101) und Felix Mises (Deutsche Klinik. 25).

Unter den diesjährigen Fällen von acuter Phosphorvergiftung stellen wir einen von W. Ebstein beschriebenen Fall aus dem Breslauer Allerheiligen Hospitale, der trotz des mangelnden chemischen Nachweises des Giftes durch die Symptomatologie und den Leichenbefund genügend als zum Phosphorismus gehörend characterisirt wird, voran, weil er einen Beitrag zur Theorie des Icterus bet dieser Affection liefert. Ebstein fand in diesem Falle, wo bei Lebzeiten Gallenfarbstoff und Gallensäuren im Urin nachgewiesen wurden, die Magen- und Duodenalschleimhaut ziemlich hochgradig afficirt, auch die die Papille des Ductus choledochus überziehende Schleimhaut etwas geschwellt, die Papille selbst aber offen, den Ductus nicht durch einen Schleimpropf verstopft, seine Schleimhaut, sowie die des Ductus cysticus, hepaticus, und seine beiden Hauptäste gallig tingirt, die Gänge leer, so dass an eine Stauung trotz der ziemlich prall gefüllten Gallenblase nicht zu denken ist; es waren dagegen die feinen Gallencanälchen sämmtlich mit einer vollkommen weissen, sehr zähen, fadenziehenden, beim Durchschneiden resistenten Masse erfüllt, die mikroskopisch aus wesentlich epithelialen, nicht fettig degenerirten Zellen bestand und durch enorme Gerinnungsfähigkeit bei Essigsäurezusatz, sowie durch Lösung in Kalilauge u. s. w. als Schleim sich characterisirte, die Gallencanälchen waren weiss und farblos und von dem Secrete erweitert; in den grössten Gallencanälchen hatte der Inhalt noch hie und da gelbliche Färbung. Es spricht dies im concreten Falle für eine Entstehung des Icterus in Folge von Sperrung der feinen Gallencanälchen durch das in ihnen stagnirende catarrhalische Secret, das sich, ohne das ein Catarrh von Duodenum aus fortgepflanzt zu werden braucht, in Folge der Phosphorvergiftung in den feinen makroskopisch sichtbaren Gallenkanälchen der Leber entwickelt. Vgl. oben die Arbeit von Alter. — Maschka theilt vier unzweifelhafte Eälle von Phosphorvergiftung (Selbstvergiftungen mit Zündhölzchen) mit, aus denen sich ergibt, dass das Auftreten der Erscheinungen erst nach mehreren Stunden stattfinden kann, dass die Magenschleimhaut bald ganz blass, bald im Zustande der heftigsten Irritation sich befindet (von Röthung bis zur Ekchymosirung und Arrosion), dass Ekchymosen in verschiedenen Häuten bei Phosphorvergiftung ziemlich constant und ebenso stets Schwellung und Röthung der Zwölffingerdarmschleimhaut und Verfettung in Leber, Nieren und Herzmuskel sich findet. In einem Falle war der Phosphorgeruch bei Eröffnung der Bauchhöhle noch sehr deutlich, obschon der Tod erst am 6. Tage der Intoxication erfolgte; in einem

anderen ist höchst interessant die bisher u. W. nicht beobachtete *fettige Degeneration des Uterus.* — Es reiht sich an diesen Befund die *fettige Degeneration des Pancreas*, welche neben solcher der Leber, Nieren, Magendrüsen, des Herzens und der willkührlichen Muskeln Habershon in einem Falle von Selbstvergiftung mit Phosphorpasta constatirte, der, als Britischer Fall bei der Seltenheit der Phosphorvergiftung in England an sich interessant, dies noch mehr wird durch das Leuchten des Athems im Anfange der Intoxication, wo Erbrechen und Magenschmerz die Hauptsymptome bildeten, aber schon in 2 Stunden cessirten, ferner auch durch die 48stündige Retentio urinae, später Albuminurie, und die Schwäche des Pulses und die gesunkene Temperatur, welche die ganz icterische, in ihren psychischen Functionen nicht getrübte Kranke, bei der starker Meteorismus und Vergrösserung der Leber vorhanden war, seit ihrer Aufnahme in's Hospital am 5. Tage bis zu ihrem, nach einem Anfalle von Erbrechen erfolgten Tode (5 Tage 9 Std. post intoxicationem) darbot; es waren circa 5 Gran Phosphor genommen; nach dem Tode fand sich starke Hyperämie in den Eingeweiden, besonders im Ileum, kein Substanzverlust, ausserdem Ekchymosen auf Schleimhäuten und serösen Membranen. — Ein weiterer Englischer Fall, wie der vorige in der Med. chir. Society mitgetheilt, von Hillier beobachtet, betrifft die in 5 Tagen letal verlaufene Vergiftung eines 4½ jährigen Kindes durch Lecken an Zündhölzchen und ist bemerkenswerth durch den eigenthümlichen Geruch des Athems, das erst am 2ten Tage sich einstellende und dann 48 St. anhaltende, von Icterus gefolgte Erbrechen, das Auftreten von Krämpfen vor dem Tode, die auffallende Blässe der Schleimhaut des ganzen Tractus, sowie die Verfettung von Leber und Nieren. — Anders ist der Befund bei einem von seiner Frau vergifteten Franzosen, bei dem die Phosphorvergiftung durch das Aufsteigen von dicken Dämpfen aus dem Munde und von den Entleerungen, durch die Symptome (Erbrechen, Icterus u. s. w.), die Fettleber, das Auffinden von kleinen Schwefel- und Zündholzstückchen und künstlichem Ultramarin in den ersten Wegen erwiesen ist und dessen Tod nach 5 Tagen erfolgte; hier fand Pestel hochgradige Entzündung im Magen und Darme, sogar mit Durchbohrungen, Zerstörung der Darmschleimhaut, insbesondere zwischen den Valvulae conniventes, und zwei neben einander liegende Perforationen mit gefransten Rändern, in deren Nachbarschaft die Mucosa eine Art breiigen, leicht ablösbaren Ueberzug bildete, im Dickdarm, die eine von ½ Cm. Durchmesser. — In einem von Mises aus der Oppolzer'schen Klinik mitgetheilten, sonst nicht abweichenden Falle, an welchen die Ansichten Oppolzer's über Phosphorismus acutus angeknüpft sind, von welchen nur hervorgehoben werden kann, dass O. den Icterus als nicht von der Lebersteatose abhängig betrachtet, da in mehreren von ihm beobachteten Fällen letztere ohne Icterus vorkam, trat die Menstruation 14 Tage zu früh ein.

Behandlung der Phosphorvergiftung, von A. Eulenburg und L. Landois (Centralbl. f. d. med. Wiss. 19. Arch. f. klin. Med.

G. 5. p. 440). — An ihre früheren Versuche über *Transfusion* bei Vergiftungen (vgl. den vorj. Bericht p. 472) anknüpfend, haben Eulenburg u. Landois Versuche über deren Nutzen bei Phosphorvergiftung an Kaninchen angestellt und gefunden, dass Dosen von 0,02—0,03 Grm. Phosphor, die unter gewöhnlichen Verhältnissen den Tod von Thieren in 12—14 Stunden bedingen, diesen erst nach 2—6 Tagen herbeiführen, wo dann post mortem sich in der Regel Verfettung des rechten Herzens und der Leber, sonst aber nur spurweise oder keine Fettdegeneration andrer Organe findet, und dass gleiche Verlängerung, bisweilen sogar Lebensrettung, und Minderung der degenerativen Veränderungen durch die Transfusion bei Vergiftung vom Magen und Unterhautbindegewebe aus mit wiederholten kleinen Dosen erzielt wird. Die Verf. weisen dann darauf hin, dass nach interner Phosphorapplication, nicht bei subcutaner Injection die Verfettung der Leber stets an den dem Magen anliegenden Stellen beginnt und wahrscheinlich mit dem direct die Magenwand durchdringenden Phosphordampfe in Connex steht, dann dass das rechte Herz viel früher und hochgradiger fettig degenerirt als das linke. E. u. L. machen darauf aufmerksam, dass das letztere Phänomen mit der Annahme von Munk und Leyden, dass die Phosphorsäure die Verfettung bedinge, in Widerspruch steht, da man dann eher vorwaltende Verfettung des von arteriellem Blut durchströmten linken Herzens erwarten müsste. Schliesslich fassen E. u. L. die Wirkung der Transfusion bei Phosphorvergiftung dahin zusammen, dass sie, unfähig das einmalige Hindurchgehen des Phosphors durch Leber, rechtes Herz und Lungen und die Ausbildung pathologischer Veränderungen in diesen Organen zu verhindern, den etwa noch im grossen Kreislaufe vorhandenen Phosphor oder dessen Oxydationsproducte grösstentheils zu eliminiren und die gesunden oder kranken Organe mit relativ gesunderem Blute zu versehen vermöge. Mit dem von Bamberger (vgl. den vorj. Ber. p. 396) vorgeschlagenen Antidot (*Cuprum carbonicum*) machten Eulenburg und Landois Experimente, welche zwar nicht die Lebensrettung der vergifteten Thiere zur Eolge, dagegen aber den Erfolg hatten, dass das Thier weit länger lebte und bei der Section fast gar keine Verfettung der Leber, keine Degeneration von Herz und Nieren und keine Ekchymosen in den Pleuren, sondern Lungenentzündung darbot. Da die Verfasser den Phosphor als solchen für die Ursache der Phosphorvergiftung ansehen, so weisen sie darauf hin, ob man nicht im Stande sei, mittelst *Wasserstoffsuperoxyds* denselben im Magen zu oxydiren und so relativ unschädlich zu machen.

Phosphorgehalt der Zündhölzer. — Der Gehalt von 10 Sorten Zündhölzer stellte sich nach Untersuchungen von Gunning (Nederl. Tijdschr. voor Geneeskd. Afd. I. 1866.) folgendermassen heraus:

	Phosphorgehalt in 100 Köpfen in Milligrammen		Phosphorgehalt in 100 Köpfen in Milligrammen
1. Englische . . .	34	6. Englische . . .	52
2. Französische . .	62	7. Unbekannt . .	17
3. Unbekannt . . .	12	8. — . . .	41
4. Belgische . . .	58	9. — . . .	32
5. Englische . . .	33	10. — . . .	28

Nachweis des Phosphors bei Vergiftungen. — Gegen das Dusart-Blondlot'sche Verfahren der Nachweisung von Phosphor oder phosphoriger Säure in organischen Massen, welches bekanntlich darauf beruht, dass Phosphor und seine beiden niederen Oxydationsstufen durch nascirenden Wasserstoff in Phosphorwasserstoff verwandelt werden, welcher mit grün gesäumter Flamme brennt und aus einer Lösung von Silbernitrat braunes Phosphorsilber abscheidet (Nähres im Jahresber. für 1861 S. 95. 96), hatte Herapath (Jahresber. für 1866 S. 177) den Einwurf erhoben, dass auch die in solchen organischen Materien niemals fehlende Phosphorsäure durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Phosphorwasserstoff reducirt werde. Fresenius (Zeitschr. für analyt. Chem. 1867. S. 203) widerlegt diesen Einwurf. Er fügte zu einer in einem passenden Entwicklungsgefässe befindlichen Mischung von 100 Grm. Zink, 10 Grm. gewöhnlichem krystallisirten phosphorsauren Natron und Wasser so langsam verdünnte Schwefelsäure, dass der Lösungsact fast zwei Tage dauerte, und leitete das entwickelte Gas durch 2 mit wässrigem neutralen salpetersauren Silberoxyd gefüllte Uförmige Röhren. Es entstand in diesen ein geringer schwarzer Niederschlag, wie er in genau gleicher Menge sich bei einem zweiten Versuche bildete, der sich nur dadurch vom ersten unterschied, dass das phosphorsaure Salz fortgelassen wurde, also nur Zink und wässrige Schwefelsäure den Inhalt des Entwicklungsgefässes ausmachten. Beide Niederschläge bestanden lediglich aus Arsensilber. Ihre Untersuchung geschah in der Weise, dass sie zunächst abfiltrirt und mit rauchender Salpetersäure oxydirt wurde. Die bis fast zur Trockne gebrachten und wieder in Wasser aufgenommenen Lösungen wurden dann mit den zugehörigen silberhaltigen Filtraten vereinigt. Nachdem hierauf das Silber durch die eben zureichende Menge Salzsäure gefällt und die Filtrate nach Zusatz von einigen Cub. Cent. Salpetersäure stark eingedampft waren, wurden sie kalt mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak versetzt. Beide hatten nach 18stündigem Stehen bei *gewöhnlicher Temperatur* keine Spur eines gelblichen Niederschlags abgesetzt, enthielten also *keine* Phosphorsäure; erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade bildeten sich geringe gelbe Niederschläge, welche sich bei näherer Prüfung als arsenmolybdänsaures Ammoniak herausstellten.

R. Otto (Zeitschr. f. Chem. Bd. IX. p. 733) glaubt in Bezug auf die Angabe von Herapath, dass sich derselbe durch phosphorhaltiges Zink habe täuschen lassen, und bestreitet auf Grund seiner Versuche ebenfalls die Reduction der Phosphorsäure durch

Wasserstoff im statu nascendi. Die Angaben Otto's über die Störung der Dusart'schen Reaction durch die Gegenwart von Schwefel oder Schwefelwasserstoff sind zwar richtig, aber in keiner Weise neu, da schon Dusart selbst darauf aufmerksam gemacht hat (vgl. Husemann, Handb. der Toxikologie p. 810).

Phosphorwasserstoff. — Koschlakoff und H. Popoff (Centralblatt f. d. medicin. Wissenschaften p. 403) gelangten bei ihren Versuchen über die *Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Blut* zu folgenden Resultaten:

Reines Phosphorwasserstoffgas in eine Mischung von einem Theile frischen Blut und 47 Theilen frischen Wasser, in welcher die Absorptionstreifen des Oxyhämoglobins deutlich hervortreten, geleitet, macht in wenigen Minuten die Blutfarbe dunkler, von Hellroth in Gelbbraun übergehend unter Abnahme der Durchsichtigkeit; die Oxyhämoglobinstreifen werden dabei viel weniger deutlich und lassen sich durch Schütteln mit Luft nicht mehr in ihrer früheren Schärfe hervorrufen. Dauert die Wirkung des Phosphorwasserstoffgases fort, so wird die Lösung gelb-grün-braun, trüber, und nach $1/2$—2stündlicher Einwirkung sind die Oxyhämoglobinstreifen kaum noch wahrnehmbar. Während der ganzen Zeit der Einwirkung wird niemals ein Streifen des reducirten Hämoglobins noch des Hämatins bemerkbar. Mittelst reducirender Flüssigkeiten kann man jedoch in der Wirkung des Phosphorwasserstoffs ausgesetztem Blute, so lange die Oxyhämoglobinstreifen sichtbar sind, einen Streifen des reducirenden Hämoglobins hervorrufen, der durch Schütteln mit Luft wieder verschwindet und durch die Streifen des Oxyhämoglobins ersetzt wird. Nach einigen Stunden bildet sich in der Blutlösung ein grauer Niederschlag, der nach mikroskopischer Unterssuchung aus veränderten Blutkörperchen mit Beimischung einer geringen Menge körniger Massen besteht; die Blutkörperchen sind ihrer Pigmente beraubt, körnig und sehr scharf contourirt. Noch auffallender erscheinen diese Veränderungen bei Verdünnung des Blutes mit einer Mischung von einem Theil Weingeist und 7 Theilen Wasser.

Leitet man Phosphorwasserstoff nicht gar zu lange durch ein mit Wasser verdünntes Blut, so dass die Oxydhämoglobinstreifen noch deutlich sichtbar sind, so sind die weitern Veränderungen in demselben ganz wie beim normalen Blute; nach einiger Zeit zeigt sich der Streifen des reducirten Hämoglobins, der beim Aufschütten mit Luft verschwindet; beim längern Stehen erscheint endlich der Hämatinstreifen.

Defibrinirtes, nicht verdünntes Blut widersteht der Wirkung des Phosphorwasserstoffs viel länger als verdünntes, wobei es kirschrothbraun wird.

An einer Oxyhämoglobinlösung bewirkt Phosphorwasserstoff die nämlichen Veränderungen wie in Blutlösung (gelblichbraune Färbung, Schwächerwerden der Absorptionsstreifen und endliches Verschwinden derselben, Nichtauftreten des reducirten Hämoglobins und Hämatins); gleiche, nur raschere Veränderung erfährt das

Kohlenoxydhämoglobin; die kirschrothe Farbe geht nach und nach in eine gelb-grün-braune über, die beiden Streifen des Kohlenoxydhämoglobins werden immer schwächer und verschwinden zuletzt ganz, wobei auch nie ein Streifen des reducirten Hämoglobins auftritt. Die nicht ganz verschwundenen Streifen des Kohlenoxydhämoglobins verändern sich durch Einwirkung reducirender Flüssigkeiten nicht.

Alkalische Lösungen von Hämatin, erhalten durch Auflösen von Hämatinkrystallen in Ammon, werden leichter durch Phosphorwasserstoff verändert als saure. Phosphorwasserstoff verwandelt nach einigen Minuten die dichroitische Farbe der Lösung in eine grünliche, die bei weiterer Einwirkung ganz grün wird; der Absorptionsstreifen wird allmälig schwächer und verschwindet schliesslich ganz. Reducirende Flüssigkeiten rufen die Streifen des reducirten Hämatins in Lösungen hervor, die mit Phosphorwasserstoff so lange behandelt wurde, bis der Absorptionsstreifen noch nicht völlig verschwunden ist.

Koschlakoff und Popoff gründen hierauf folgende Sätze:

1. Der Phosphorwasserstoff zersetzt sowohl Hämoglobin wie Hämatin.
2. Der reine Phosphorwasserstoff zersetzt das Hämoglobin und Hämatin ohne sie vorher zu reduciren.
3. Die Ansicht, dass bei der Vergiftung mit Phosphorwasserstoff der Tod in Folge der Reduction des Bluthämoglobins eintritt, ist demnach nicht stichhaltig.

5. Arsen.

Nachweis des Arsens bei Vergiftungen. Otto wiederholt in der neuesten Auflage seiner „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte" (S. 65), gestützt auf neue Erfahrungen in seinem Laboratorium, den von ihm schon früher gemachten Ausspruch, dass durch das Reductionsverfahren von Fresenius und Babo (Erhitzen des Schwefelarsens mit einem scharf getrockneten Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron im langsamen Kohlensäurestrome) so kleine Mengen Arsens, wie sie durch das Verfahren Berzelius-Marsh nachweisbar sind, nicht mehr erkannt werden können. Nach seinen Versuchen gibt noch $^1/_{100}$ Milligrm. ($^1/_{6000}$ Gran) arsenige Säure in der mit dem Marsh'schen Apparate verbundenen verengerten Reductionsröhre einen über einer weissen Fläche vollkommen deutlich erkennbaren Anflug, während einer seiner geübtesten Praktikanten aus 1 Milligrm. arseniger Säure nach dem Verfahren von Fresenius und Babo keinen Spiegel erhalten konnte. — Auf die Empfindlichkeit des Berzelius-Marsh'schen Verfahrens ist nach Otto auch die Grösse der Gasentwicklungsflasche nicht ohne Einfluss; es empfiehlt sich, diese möglichst klein zu nehmen. Ebenso ist es von Wichtigkeit, die arsenhaltige Flüssigkeit nicht auf einmal, sondern nach und nach in das Entwicklungsgefäss zu bringen. Während bei sehr allmäligem Zusatz ei-

ner 10 Milligrm. arsenige Säure enthaltenden Lösung und anderthalbstündiger Dauer des Versuchs ein 7 Milligrm. wiegender Anflug metallischen Arsens, entsprechend 9,2 Milligrm. arseniger Säure, erhalten wurde, verminderte sich bei anderen, in kürzerer Zeit beendeten Versuchen, bei denen dieselbe Menge arseniger Säure rascher und in grösseren Antheilen zugesetzt wurde, das Gewicht der entstandenen Anflüge auf 5, ja auf 3,5 Milligrm.

Fresenius (Zeitschr. für analyt. Chemie 1867, 195) theilt in der Absicht, auf die Wichtigkeit einer wenn auch nur annähernden *Gewichtsbestimmung des aufgefundenen Giftes* aufmerksam zu machen, zwei von ihm im Jahre 1864 ausgeführte gerichtliche chemische Untersuchungen zweier Leichen mit, von denen die eine 4, die andere 6 Jahre in der Erde geruht hatte. Bei der ersteren, der Leiche eines erwachsenen Mannes, entsprach die Menge des im Magen, den Gedärmen und dem Bauchfell gefundenen Arsens, von der untersuchten Hälfte auf's Ganze berechnet, 0,00563 Grm. arseniger Säure, ferner die Menge des in Herz und Leber gefundenen Arsens 0,0756 Grm. arseniger Säure. Wenn demnach die Gesammtmenge des in den genannten Leichentheilen aufgefundenen Arsens 0,08123 Grm. =1,309 Gran arseniger Säure entsprach, so folgte daraus mit Bestimmtheit, dass in der ganzen Leiche eine noch erheblich grössere Menge des Giftes enthalten gewesen sei. In der über und unter dem Sarge weggenommenen Erde konnte kein Arsen nachgewiesen werden. Um die Verbindungsform festzustellen, in welcher das Arsen vorhanden war, wurde ein Viertheil des Magens, der Gedärme und des Bauchfells einem dialytischen Versuche mit reinem Wasser unterworfen. Das im äusseren Gefässe des Dialysators befindliche Wasser wurde nach Verlauf von 24 Stunden auf dem Wasserbade stark concentrirt, mit etwas Salzsäure angesäuert und kalt mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es entstand ein sehr geringer, etwas schmutzig gelber Niederschlag, welcher nach dem Reductionsverfahren des Verfassers einen deutlichen Arsenspiegel lieferte. Sprach der Umstand, dass überhaupt auf diesem Wege Arsen gefunden wurde, für dessen Anwesenheit in den fraglichen Leichentheilen in einer in Wasser löslichen Form, so konnte daraus, dass die Fällung des Schwefelarsens aus einer relativ sehr verdünnten, kalten Lösung rasch erfolgte, ferner geschlossen werden, dass die lösliche Arsenverbindung arsenige Säure und nicht Arsensäure war. Dass Arsenvergiftuug stattgefunden hatte, war somit vollständig erwiesen, und das Geständniss der Angeklagten bestätigte später, dass dem Vergifteten zu wiederholten Malen weisser Arsenik beigebracht worden war. — Zu dem entgegengesetzten Ergebniss, obgleich auch hier Arsen gefunden wurde, führte die Untersuchung der zweiten Leiche, einer Kindesleiche, bezüglich welcher der gleiche Verdacht über der nämlichen Angeklagten schwebte. Im Deckel des sonst gut erhaltenen kleinen Sarges war ein 6 Zoll langes Loch eingefault, durch welches Erde in den Sarg hineingefallen war, die sich nur unvollständig von der bräunlich schmierigen, humusartigen Substanz trennen

liess, in welche die Weichtheile der Leiche verwandelt waren. Die sämmtlichen Knochen- und Humusreste des Rumpfes ergaben einen auf arsenige Säure berechneten Gesammt-Arsengehalt von 0,00322 Grm. oder etwa $^{1}/_{20}$ Gran, und zwar, wie aus einem dialytischen Versuche hervorging, in einer in Wasser nicht löslichen Verbindungsform. Die oberhalb des Sarges weggenommene Erde enthielt eine sehr geringe, aber deutlich nachweisbare Menge Arsen. Endlich fand sich auch in dem äusseren Ockeranstrich des Sarges Arsen, dessen Menge auf einem Stückchen von $1^{4}/_{5}$ Quadratzoll Flächeninhalt, auf arsenige Säure berechnet, 0,00137 Grm. oder fast $^{1}/_{50}$ Gran betrug. Da nun angenommen werden konnte, dass die bei den Leichenresten verbliebene Erde leicht soviel Ockerfarbe aufgenommen haben konnte, als einer Fläche von 3—4 Quadratzollen des Sargdeckels entsprach und damit die Quantität des im Sarginhalt gefundenen Arsens gedeckt war, da ausserdem ein Unterschied zwischen der Form, in welcher das Arsen hier vorgefunden wurde und derjenigen, in welcher es in Erden und Ockerfarben vorkommt, sich nicht nachweisen liess, so musste das chemische Gutachten dahin abgegeben werden, dass Nichts zu der Annahme berechtige, es sei der Tod des vor 6 Jahren gestorbenen Kindes durch Beibringen von Arsenik erfolgt. Die Angeklagte stellte bei ihrem später abgelegten Geständniss, welches, wie bemerkt wurde, die Vergiftung des Mannes einräumte, diejenige des Kindes in Abrede.

Fresenius hat ferner (Zeitschr. für analyt. Chem. 1867, 200) durch genaue Versuche festgestellt, dass die Befürchtung, es möchte sich Arsen verflüchtigen, wenn man den aus saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen, noch stark mit Schwefel und organischen Materien verunreinigten Schwefelarsen-Niederschlag zum Zweck weiterer Reinigung nach *vollständigem* Auswaschen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand so lange mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, bis alle organischen Substanzen zerstört sind, um dann nach dem Aufnehmen in wässriger Salzsäure durch Schwefelwasserstoff reines Arsensulfür zu fällen, ungegründet ist. Er fand, dass man getrost erhitzen kann, bis Schwefelsäuredämpfe sich reichlich entwickeln, ohne Verflüchtigung von arseniger Säure besorgen zu müssen.

Dagegen warnt derselbe Chemiker (Zeitschr. für analyt. Chem. 1867, 201) vor der üblichen Annahme, *im käuflichen kohlensauren Natron* kein Arsen vermuthen zu dürfen. Er erhielt aus mehreren Sodaproben, insbesondere auch aus einer als chemisch rein bezogenen, deutliche Arsenspiegel und räth daher eindringlich, bei gerichtlichen Untersuchungen die sorgfältige Prüfung auch von diesem Reagens nicht zu unterlassen. Zur Reduction des Schwefelarsens nach der von ihm und Babo angegebenen Methode empfiehlt er die Verwendung eines zuvor im verschlossenen Porzellantiegel zusammengeschmolzenen und genügend lange und stark erhitzten Gemenges von 3 Th. kohlensaurem Natron mit 1 Th. Cy-

ankalium, weil nach dieser Behandlung das Reductionsmittel sicher arsenfrei sei.

Beobachtungen von Dr. Himmelmann (Der Apotheker. 1867, 327) über die *Unterscheidung des Arsens vom Antimon* haben grösseres Interesse für die analytische Chemie im Allgemeinen, als für die gerichtliche Chemie. Himmelmann fand, dass ein Gemenge von granulirtem Zink und Eisenpulver mit concentrirter Salmiaklösung Wasserstoff entwickelt (in gesteigertem Grade bei Gegenwart von Aetzammoniak und bei gelindem Erwärmen), dem sich Arsenwasserstoff (zu erkennen an der beim Einleiten des Gases in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak eintretenden schwarzen Fällung von metallischem Silber — oder nach dem Verfahren Berzelius-Marsh) beimengt, wenn man gelöste arsenige Säure, oder auch eine Auflösung von Schwefelarsen in Aetzammoniak, wässrigem kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Schwefelammonium in das Entwicklungsgefäss bringt. Im letzteren Falle muss jedoch vor dem Einbringen des Arsens in Folge der schon längere Zeit angedauerten Wasserstoff-Entwicklung bereits so viel Chlorzink gebildet sein, um sämmtlichen Schwefel der zugefügten Schwefelverbindungen als Schwefelzink fällen zu können. Die entsprechenden Antimonverbindungen geben bei gleicher Behandlung keinen Antimonwasserstoff. Dieser Umstand, sowie die Annehmlichkeit, eine ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen direct zur Arsenwasserstoff-Entwicklung verwenden zu könneu, würden dem Himmelmann'schen Verfahren einen entschiedenen Vorzug vor demjenigen von Berzelius-Marsh sichern, wenn es nicht hinsichtlich der Schärfe (es scheint viel Arsen als solches im Entwicklungsgefässe ausgeschieden zu werden), wie der Verfasser selbst hervorhebt, hinter diesem zurückstände.

Prof. Schneider in Wien (Wien. med. Wchschr. 12. 13) empfiehlt sein *Verfahren zum Nachweise des Arsens* (Destillation mit Chlornatrium und SO^3), da es sich ihm in 3 Fällen bewährte, wo die Methode von Fresenius ihn im Stiche liess. Ein von ihm ausführlich beschriebener Fall liefert den Beweis, dass die arsenige Säure schon in wenigen Tagen aus dem Magen und Darm verschwunden sein kann, wenn man noch im Stande ist, sie in den drüsigen Organen (Leber u. s. w.) nachzuweisen, und dass auch die aus den bezeichneten arsenhaltigen Organen absickernde Flüssigkeit nicht unter allen Umständen arsenhaltig ist, daher von dem Gerichtschemiker ein negatives Urtheil nur ausgesprochen werden darf, wenn weder im Magen und Darm, noch in Leber, Milz und Nieren der Nachweis des Vorhandenseins von Arsen geführt werden kann. In dem betreffenden Falle war ein Grenzer mit gepulverter arseniger Säure von Haselnussgrösse vergiftet und am 5. Tage unter den gewöhnlichen Erscheinungen der Arsenvergiftung gestorben; in der nach 6 Tagen exhumirten Leiche fand sich eine Verfettung der Leber, die den Physicus zu der gutachtlichen Angabe bewog, es liege eine Phosphorvergiftung vor. Die Agramer Experten konnten in verschiedenen Organen keinen Phosphor und

in Stücken des Magens und Mageninhaltes, dem zum Reinigen der Unterleibsorgane benutzten Spülwasser und der fauligen Flüssigkeit, welche aus Leber, Milz und Nieren ausgesickert war, nach der Methode von Fresenius kein Arsen nachweisen. Schneider gelang es dagegen, aus Milz, einer Niere und Leberstückchen im totalen Gewichte von 12½ Loth 12 Cgm. arsenige Säure mittelst seines Verfahrens zu gewinnen und dadurch die Darreichung einer tödlichen Dosis derselben evident zu machen.

Zur Isolirung des Arsens bei gerichtlich medicinischen Untersuchungen empfiehlt Sonnenschein (Deutsche Klin. No. 3) folgende *Modification des* Schneider'schen *Verfahrens:* In einer tubulirten Retorte befindet sich das Untersuchungsobject. In einem zweiten Kolben wird aus reinem Chlornatrium und reiner Schwefelsäure Chlorwasserstoffgas entwickelt, welches in die Retorte geleitet wird. Hier wird dasselbe absorbirt, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Nachdem dieser Punkt eingetreten ist, wird die Retorte im Wasserbade erwärmt, unter fortdauerndem Hindurchleiten des Gases, wobei Arsenchlorür überdestillirt wird, welches sich grösstentheils in einer zu diesem Zwecke angebrachten abgekühlten Vorlage condensirt und theilweise in einem mit letzterer in Verbindung stehenden Cylinder von dem darin befindlichen Wasser absorbirt wird. Wenn alles Arsenchlorür überdestillirt ist, werden die in dem Cylinder und der Vorlage, sowie die in dem Kolben bnfindlichen Flüssigkeiten gemengt und gemessen und dann theilweise zu den bekannten Reactionen, resp. zur quantitativen Analyse benutzt. Der in der Retorte bleibende Theil wird nun mit chlorsaurem Kali vermengt, bis zur Entfärbung erwärmt, um das etwa vorhandene Schwefelarsenik zu lösen. Hierbei muss aber darauf geachtet werden, dass chlorsaures Kali im Ueberschuss bleibt, weil sonst bei einem Vorwalten der Salzsäure die Arsensäure reducirt und Arsenchlorür verflüchtigt werden könnte, wie Sonnenschein's directe Versuche gezeigt haben.

Auf die angegebene Weise wurde das Arsen in den verschiedensten Untersuchungsobjecten in einem vom Verfasser besprochenen Vergiftungsfalle, u. a. auch im Schweisse nachgewiesen. Später wurde dasselbe Verfahren von Sonnenschein u. A. in ähnlichen Fällen mit Erfolg angewandt und erprobt.

Arsenikessen. — Im Journal de Chim. méd. (Mars. p. 419) wird wiederum von einem Arsenikesser und zwar von einem Engländer in Canada berichtet, der sich dieser Unsitte ergeben hatte, um sich von Schwindsucht zu curiren. Er verzehrte in Gegenwart von Prof. Larue in Québec ein Mal 1 Gran, ein andres Mal 4½ Gran arsenige Säure, auch pflegt er diese seinem Rauchtabak beizumischen. Von Magenschmerzen weiss er Nichts und auf seine Zeugungskraft hat die Leidenschaft nicht mindernd gewirkt, da er 6 Kinder besitzt.

6. Antimon.

Zur Pharmacologie und Toxicologie der Antimonialien von Prof. Ranieri Bellini in Florenz (Canstatt's Jahresber. N. F. 1866. Bd. I. p. 300 nach verschiedenen Aufsätzen in Lo Sperimentale.)

Bellini hat in einer Reihe von Arbeiten die Pharmakodynamik und Toxicologie der hauptsächlichsten Antimonverbindungen erörtert und namentlich die Veränderungen, welche die betreffenden Verbindungen im Körper erleiden, auseinandergesetzt. *Brechweinstein* wird nach seinen Angaben durch Magensaft nicht zersetzt, weil in diesem Salzsäure in nicht genügender Concentration vorhanden ist, um Decomposition, die nur bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure eintritt, zu veranlassen. In den untern Parthien des Tractus kommt dagegen eine Ueberführung des Mittels in eine unlösliche Antimonverbindung zu Stande und zwar in Folge der dort in Berührung mit dem Brechweinstein kommenden Alkalicarbonate und Bicarbonate, sowie von Schwefelwasserstoff und zufällig vorhandener Gerbsäure. Diese Umwandelung geschieht nur langsam und natürlich nur im Dickdarme, wo alkalische Reaction besteht, wie auch ausserhalb des Körpers Lösungen von Alkalicarbonaten und Bicarbonaten mit Tartarus stib. bei der Körpertemperatur zusammengebracht erst in 60—70 Minuten letzteren völlig decomponiren. Auch im Blute ist die Zersetzung eine sehr langsame; geschlagenes Ochsenblut mit Brechweinstein hingestellt enthält stundenlang ein lösliches Antimonsalz, das nur Brechweinstein sein kann und nicht das im Ueberschusse von kohlensauren und doppeltkohlensauren Alkalien, so wie von Chlornatrium nicht lösliche Antimoncarbonat. In Bezug auf die übrigen Antimonpräparate (*Antimonmetall, schwarzes Schwefelspiessglanz, Goldschwefel, Kermes*) ist nur der Magensaft, nicht der Darmsaft von Einfluss, da kohlensaure Alkalien nicht lösend auf diese Präparate zu wirken vermögen. Im Magensafte ist die Salzsäure Lösungsmittel für sämmtliche angegebene Präparate, ausserdem wirkt auf das Antimonmetall auch die Milchsäure; die Chloralkalien sind nur von secundärer Bedeutung, insofern sie mit dem gebildeten Chlorantimon Doppelsalze bilden. Antimonige Säure, obschon etwas in Wasser löslich, unterliegt den nämlichen Veränderungen, wie die genannten Antimonialien. Am löslichsten ist im Magensaft das Antimonmetall. Es ist anzunehmen, dass die im Magen gebildeten Verbindungen wiederum theilweise in den untern Darmparthien in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden, weil sie durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon und wenn auch langsam und unvollkommen durch kohlensaure Alkalien in Antimoncarbonat zersetzt werden. Im Blute sollen sie dagegen nicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden, weil in Gegenwart von überschüssigen Chloralkalien die kohlensauren Alkalien des Blutes nur auf das Lactat, welches ja nur aus dem Antimonmetall entsteht, einwirken und weder Chlorantimon noch Antimonlactat ein unlösliches Albuminat bilden. *Antimonoxychlorür* wird sofort im

Magen in Antimonchlorid verwandelt. *Antimonbutter* soll sich im Magen wie im Contact mit Eiweiss und Wasser in unlösliches Antimonoxychlorür und lösliches Chlorür spalten, wobei dann in Folge des Freiwerdens von Chlorwasserstoffsäure Eiweisscoagulation stattfinden soll.

Die auf die physiologische und therapeutische Wirkung der Antimonialien bezüglichen Parthien der Bellini'schen Arbeit theilen wir, da sie wenig Neues und den Apotheker Interessirendes enthalten, nicht ausführlich mit, sondern begnügen uns mit demjenigen, was der Verf. über die Anwendung des *Brechweinsteins als Emeticum bei Vergiftunyen* anführt. Bei eigentlich scharfen Vergiftungen, wo Magen- und Darmschleimhaut in entzündlichem Zustande sich befinden, ist der Tartarus stib. contraindicirt, weil er die schon bestehende Entzündung vermehrt, und wenn man hier seine Anwendung für nöthig hält, so muss man ihn in kleinerer Dosis, nämlich zu 3—5 Ctgr. und in Verbindung mit Schwefel verabreichen; durch letztere Verbindung wird die purgative Wirkung des Brechweinsteins verhindert, nicht aber die emetische, da der Uebergang des Schwefels in Schwefelalkali, das den Brechweinstein in Antimonsulphür verwandelt, erst in den untern Parthien des Tractus geschieht. Als gewöhnliche Dosis bei Vergiftungen will Bellini 5—15 Ctgr. gereicht wissen und hierüber selbst bei narcotischen Intoxicationen nicht hinausgehen. Narcotica hemmen zwar die narkotische Wirkung des Tartarus stib. und indiciren deshalb in vielen Fällen den Gebrauch von Zincum oder Cuprum sulfuricum; die Erhöhung der Dosis des Brechweinsteins paralysirt aber die Wirkung der Narcotica auf das Erbrechen nicht, steigert sie vielmehr, insofern als häufig nach sehr grossen Gaben, ohne dass Narcotica im Spiele sind, statt Erbrechen vollständiger Torpor des Darmcanals eintritt. In einzelnen Vergiftungen soll nach Bellini's Ansicht der Brechweinstein auch gleichzeitig als Emeticum und als chemisches Antidot wirken. Dahin rechnet er Intoxicationen mit caustischen Alkalien, besonders Ammoniak, mit unorganischen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, mit arsensauren Verbindungen, Sublimat, salpetersaurem Quecksilberoxyd und Oxydul, Höllenstein, Zinnchlorür, Kupferacetat, basischem und neutralem essigsaurem Blei, Schwefelkalium und Schwefelammonium. Es ist indess sehr fraglich, ob nicht die durch solche Zersetzungen bedingte hemmende Einwirkung auf das Erbrechen für den Vergifteten von grösserem Nachtheile ist, als die etwaige antidotarische Wirkung von irgend erheblichem Vortheile, und ob es nicht gerathen ist, gerade bei diesen Vergiftungen der Ipecacuanha den Vorzug zu geben. In allen Fällen ist jedoch, wie dies auch Bellini anräth, wenn man hier Brechweinstein anwenden will, die Dosis etwas höher zu greifen. Arsenige Säure, arsenigsaure Alkalien, Zinksalze, Alaun und Kupfervitriol bewirken mit Brechweinstein keine Fällung.

Das von Thorel als *Antidot des Strychnins* bezeichnete *Stibium sulfuratum rubeum* erwies sich bei den in dieser Beziehung

angestellten Versuchen von Bellini unwirksam. Letzterer brachte 3 Mgm. schwefelsaures Strychnin mit 6 Grm. Kermes in 10 Grm. Magensaft 1 Stunde lang bei der Körpertemperatur zusammen und schüttelte es öfters um, liess dann das Gemisch in das Unterhautbindegewebe eines Kaninchens gelangen, welches nach 8 Minuten Convulsionen bekam und in 10 Minuten starb.

Schliesslich macht Bellini noch darauf aufmerksam, dass als bestes Antidot bei Brechweinsteinvergiftung das *Ferrum sulfuratum hydratum* anzusehen ist, weil diese Substanz Brechweinsteinlösungen so vollständig fällt, dass man in dem Filtrat vermittelst des Marsh'schen Apparates kein Antimon mehr nachweisen kann und weil das gebildete Präcipitat vollkommen unlöslich ist. *Schwefelwasserstoff*wasser leistet dasselbe, ist aber unangenehm zu nehmen. Was das *Tannin* als Gegengift angeht, so fällt dies nur in concentrirter Lösung die Brechweinsteinlösungen, nicht in stärkerer Dilution, auch ist das gebildete Antimontannat nicht ganz unlöslich im Magensafte, sondern löst sich rasch in demselben und muss deshalb durch andere Brechmittel fortgeschafft werden. Von den gerbstoffhaltigen Rinden und andern Droguen, welche als Decoct häufig dem Tannin als solchem als Antidot substituirt werden, liefern nur Galläpfel eine Abkochung, die einen Niederschlag in Brechweinsteinsolutionen gibt; Eichenrindendecoct und Decoctum Chinae flavae (fuscae?) bedingen starke Trübung, aber keine eigentliche Fällung; Ulmenrindenabkochung, Königschinarindendecoct und Theeaufguss verändern die Lösung gar nicht und sind daher als Gegengift nutzlos. Doch kann ein Decoctum Chinae in einzelnen Fällen indicirt sein, um übermässig heftiges Erbrechen zu sistiren.

In Bezug auf andre Antidote bemerkt Bellini, dass Kalkwasser, Magnesia hydrica in aqua, Magnesia usta völlige Zersetzung von Brechweinsteinlösung bedingen und das Präcipitat bei der Körpertemperatur erst nach einigen Stunden sich löst. Seifenlösung bedingt fast vollständige, Lauge, Magnesia carbonica, Eiweiss und Milch im Ueberschusse nur unvollständige Zersetzung; Schwefelsäure wirkt auf Brechweinsteinlösung in solcher Verdünnung, wo sie antidotisch brauchbar wäre, gar nicht ein.

Zur Beförderung der Ausscheidung von im Körper retinirten Antimonialien empfiehlt Bellini Weinsäure, weinsaures Kali oder Citronensäure, resp. Substanzen, welche dieselben enthalten, da dadurch unlösliche Antimonialien in lösliche übergeführt werden.

Für Vergiftungen mit Antimonbutter werden von Bellini sowol Tannin als Ferrum sulfuratum hydratum und Schwefelwässer verworfen, Gerbsäure und SHhaltige Wässer, weil durch diese zwar das Antimon gebunden, aber die freiwerdende Salzsäure nicht unschädlich gemacht werde, das Ferrum sulfuratum hydratum, weil dadurch Eisenchlorid gebildet werde, das an sich irritirend wirke. Er empfiehlt daher Albumin, Kleber, Magnesia und alkalische Flüssigkeiten, welche Antimon und Chlorwasserstoffsäure zu binden im Stande sind.

Brechweinstein. — John Gabb (Med. Times. Oct. 6. p. 379. 1866) theilt einen Fall von unabsichtlicher Vergiftung mit, welcher einen Kutscher betrifft, der anstatt Kali citricum wenigstens 2 Drachmen Brechweinstein zu sich genommen hatte und danach in 42 Stunden zu Grunde ging. Der Patient gebrauchte augenblicklich Salzwasser und Essig und konnte noch eine Strecke von 15 Minuten zurücklegen, ehe Uebelkeit und Erbrechen eintrat; kurze Zeit später kam es zu heftigen Durchfällen und Kräfteverlust, nachher zu Cyanose, Kälte der Haut und Wadenkrämpfen, jedoch nicht zu schmerzhafter Affection im Magen und Darmkanal; der im Anfange volle Puls von 70 Schlagen wurde nach und nach klein und schnell, und ungeachtet der Anwendung von Gerbsäure und Reizmittel vermehrte sich der Collapsus. Der Tod ereilte den Kranken bei vollem Bewusstsein.

Danis (Bull. de Thérap. LXXIII. p. 35) berichtet über einen Fall von Lungenentzündung, wo nach Darreichung zweier Arzneien, welche jede 30 Cgm. Tart. stib. enthielt, rothe, maserähnliche, jedoch stärker geröthete Flecken auf der im Ganzen sanft gerötheten Haut auftraten, die indess nach 2 Tagen ohne Abschuppung verschwanden; dabei zeigte sich auch Röthung im Schlunde, die sich gleichfalls nach 48 Stunden wieder verlor.

7. Quecksilber.

Als ein auch den Apotheker sehr interessirendes Factum muss das Zustandekommen von *Augenentzündung nach dem gleichzeitigen Gebrauche von Calomeleinstreuungen und innerlicher Verabreichung von Jodkalium* hervorgehoben werden, auf welches schon im vorigjährigen Berichte bei Besprechung einer Arbeit von Edmund Rose über Jodvergiftung aufmerksam gemacht wurde. Dies findet von Neuem Bestätigung durch eine Mittheilung von Hennequin (Gaz. des hôp. Nr. 7. p. 99—2), wo in der Reconvalescenz von einer scrophulösen Augenentzündung Calomelpulver in das Auge gestreut und innerlich Jodkalium gereicht wurde, worauf sogleich starke gangränöse Entzündung im Grunde des unteren Conjunctivalsackes beider Augen auftrat. Hennequin ist mit Recht der Ansicht, dass der Vorgang auf den Einfluss des durch die Thränendrüsen secernirten Jodkaliums auf das Calomel zu beziehen sei; glaubt auch, dass vielleicht die normalen Salze der Thränen, besonders das Kochsalz die chemischen Veränderungen zum Theil mit hervorbrächten. Ob die weitere Anschauung des Verf., dass man durch die locale Anwendung von Calomel und innerliche Darreichung von Jodkalium hartnäckige Trübung der Hornhaut und besonders den sogenannten Pannus beseitigen können, muss Ref. der Beurtheilung der Augenärzte überlassen. Einen ganz ähnlichen Fall berichtet Lagarde (Gaz. des hôp. N. 129). Etwas weniger authentisch, weil alleinstehend, erscheinen uns die Angaben von Isambert, die auf eine ähnliche Eigenschaft *der Darreichung des Quecksilbers* bei *gleichzeitiger Anwendung von Schwefel* sich bezie-

hen. Isambert (Bull. de Thérap. 72. p. 561) sah bei einem Mädchen, das gegen Flechten lange Zeit eine Salbe aus Jodkalium und Jodquecksilber eingerieben hatte, während eines Schwefelbades äusserst heftige Schmerzen an derjenigen Stelle auftreten, wo die Einreibung stattgefunden hatte, später sich dort einen Aetzschorf ausbilden, und versuchte in Folge davon, ob es nicht möglich sei, unter gleichen Verhältnissen dies Phänomen constant hervorzurufen. Bei zwei Versuchen gelang es ihm einmal Röthe und Bildung von kleinen Bläschen, ein anderes Mal lappenweise Abstossung der Oberhaut, unter der sich schwarzes Schwefelquecksilber gefunden haben soll, zu erzeugen. Bei aufeinanderfolgender Einreibung von grauer Quecksilbersalbe und Jodkaliumsalbe hat Isambert das Auftreten entzündlicher Erscheinungen am Hodensack ein Mal beobachtet, dagegen nicht bei Einreibung auf andre Hautstellen; einmal kamen sie ihm auch, ebenfalls am Scrotum, nach Einwicklung mit Emplastrum da Vigo und nachträglichem Einreiben von Ungt. Kalii jodati vor.

Wie sehr der Gebrauch von *Quecksilbersalben*, namentlich solcher, die aus reizenden und löslichen Mercurialien dargestellt werden, gegen Hautausschläge, wo grössere Flächen damit eingerieben werden müssen, zu fürchten ist, beweist ein Fall, welchen Dubar (Gaz. des hôp. p. 493) mittheilt. Hier rief eine ohne genaue Gebrauchsanweisung verabfolgte Salbe von *salpetersaurem Quecksilberoxyd*, wobei noch dazu eine Scheidung in Fett und Mercurnitratlösung stattgefunden hatte, Verätzung der Haut und Erscheinungen der acuten Quecksilbervergiftung hervor, und führte in 5 Tagen den Tod herbei. Solche Salben sind eben deshalb, wie Ref. sich zu bemerken erlauben will, so sehr gefährlich, weil sie Geschwürsbildung bedingen und auf diesen von der Oberhaut entblössten Hautstellen dann die Aufsaugung der Mercurialien stattfinden kann.

Zur Toxicologie des Mercuracetamids und des Cyanquecksilbers gibt Tolmatscheff in Kasan einige experimentelle Beiträge (Hoppe-Seyler's med. chemische Untersuchungen Heft 2. p. 279). Hiernach ist das Mercuracetamid zu den minder heftig wirkenden Mercurialia fortiora zu rechnen, indem es in Eiereiweisslösung Opalescenz, in Blutserum Coagulum, in Ascitesflüssigkeit einen weissen flockigen Niederschlag (in Kuhmilch keine sichtbare Veränderung) erzeugt, und zu 1—3 Dcgm. bei Hunden Erbrechen bedingt und erst zu 6 Dcgm. den Tod, und zwar erst nach längerer Zeit, herbeiführt. Auch unter die Haut gespritzt bedingt es in dieser Dose Erbrechen und blutige Stühle, sowie nach mehreren Tagen Tod. Kaninchen starben nach 2 Dgm. innerlich.

Cyanquecksilberlösung coagulirt Eieralbumin nicht und verändert weder Ascitesflüssigkeit und Kuhmilch noch auch defibrinirtes Blut; dagegen bedingt der Zusatz zum Blute, dass dasselbe sich heller roth färbt und die rothen Blutkörperchen fast sämmtlich kleiner und unregelmässig werden. Beim Kochen des mit Cyanquecksilber gemischten Blutes bildet sich ein schmutzig

ziegelrother Niederschlag, an dessen unterer Parthie sich nach längerem Stehen eine kleine Menge von schwarzem, Quecksilbermetall haltigem Pulver sammelt, wodurch sich dieser Niederschlag von dem durch Quecksilbersublimat erzeugten weissen Präcipitat, das durch Kochen seine Farbe nicht ändert, unterscheidet.

8. Kupfer.

Eine sehr hübsche Zusammenstellung älterer Fälle von *Kupfervergiftung*, veranlasst durch Speisen, die in Kupfergeschirr gekocht oder denen absichtlich Kupfersalze beigegeben waren, verdanken wir Chevallier (Journ. de Chim. méd. Oct. p. 536), der sich, hierauf gestützt, entschieden gegen die Ansicht derer ausspricht, welche im Kupfer kein Gift und in nicht verzinnten kupfernen Gefässen nichts Unzulässiges finden. Einen eigenthümlichen Fall von tödtlicher acuter Intoxication durch Grünspan bei einem Tuchscheerer in Elbeuf, der dadurch gestorben sein soll, dass er beim Reinigen seiner Maschinen das Gift an die Hände und mit diesen in seinen Schnupftabak brachte, bezweifelt übrigens Chevallier selbst (Journ. de Chim. méd. Nov. p. 571) hinsichtlich seiner Hiehergehörigkeit. Dagegen ist ein von St. Martin (Journ. de Chim. méd. May p. 237) berichteter Fall, wo nach dem Genusse von Johannisbeergelée Durchfall und Kolik sich einstellten und der Patient in diesem Gelée Metallstücke fand, die vielleicht auf die Bereitung in einem schlecht verzinnten Gefässe hinweisen, wohl zu den Kupferintoxicationen zu stellen. Eine Massenvergiftung durch Kalbskopf, welcher in schlecht gereinigtem Kupfergeschirre bereitet war, wird aus Antwerpen berichtet; dieselbe betraf etwa 30 Personen (Journ. de Chim. méd. Févr. p. 67).

9. Blei.

Zur chronischen Vergiftung durch Bleipräparate. — Merkwürdig ist eine Beobachtung von Goullon (der Apotheker. Nov. p. 343) nicht allein wegen der Form der Bleivergiftung, sondern auch wegen des Mittels, durch welche er dieselbe bekämpfte. Eine ganze Familie, mit Ausnahme des Vaters, wurde nach dem Genusse von Schwarzbrod von Kolik befallen. Das zu diesem Brode benutzte Korn enthielt, ehe es gemahlen wurde, eine beträchtliche Quantität Bleischroten, die zufällig aus einem auf dem Boden stehenden Spielzeuge darunter gelangt war. Der Vater, welcher von der Kolik verschont blieb, bekam eine Art Typhus, verbunden mit Verstopfung, Appetitlosigkeit, Eingezogensein des Unterleibes ohne Schmerzen, Verlangsamung des Pulses und derartiger Sensibilität der Magenschleimhaut, dass er alle genossenen Speisen wieder erbrach. Nur Apfelwein konnte dieses Erbrechen und die Vergiftungserscheinungen beseitigen, alle übrigen wochenlang angewendeten Mittel waren unnütz, auch hatte Pat. noch lange eine belegte Zunge.

Millard (Bull. gén. de Thérap. LXXII. p. 186—3) berichtet über einen den Apotheker besonders interessirenden Fall, wo nach dem Gebrauche von *salpetersaurem Wismuth*, welches aus der Apotheke einer kleinen französischen Provinzialstadt herrührte, starke Anfälle von Bleikolik auftraten. Die später gemachte Analyse ergab einen Bleigehalt von beinahe 5 Proc. Man darf hier wohl eine absichtliche Fälschung des eben nicht billigen und in Frankreich ungemein häufig gebrauchten Heilmittels annehmen.

Durch Wolff (D. Klin. 30. p. 373—2) werden uns 2 Fälle von Bleiintoxication durch bleihaltigen Schnupftaback mitgetheilt. Der erste, eine Bleilähmung hohen Grades mit ihren characteristischen Symptomen, wurde leicht erkannt; in dem zweiten Falle bestand Kolik, welche man längere Zeit für eine Darmentzündung ansah und auch als solche antiphlogistisch behandelte; hier enthielt die Stanniolverpackung des gebrauchten Schnupftabaks (grand cardinal von Foveau in Cöln) 70 pCt. Blei. Wolff gedenkt zugleich eines Falles, wo ein als Höllensteinlösung gekauftes Berliner Haarfärbemittel aus 3 Theilen kohlensaurem Blei und 2 Theilen kohlensaurem Kalk wahrscheinlich eine Bleivergiftung veranlasste.

Im vorjährigen Berichte wurde auf die Verfälschung der Seide mit essigsaurem Blei von Lyon aus bereits aufmerksam gemacht und darauf hingewiesen, dass möglicherweise verschiedene Koliken von Näherinnen darauf zurückzuführen seyen. In London hat Jones (Brit. med. journ. Jan. 19. p. 71) die Existenz dieser Verfälschung, welche die Absicht hat, die Seide schwer zu machen, nachgewiesen. Lawrence (Brit. med. journ. p. 86) meint jedoch, dass der Kolik der Näherinnen oftmals andere Ursachen zu Grunde lägen. Er erzählt einen hierauf bezüglichen Fall, wo an den Ecken eines Garnhaspels durch häufiges Berühren mit den Händen Grünspanbildung erfolgte und der darauf grünspanhaltig gewordene Zwirn zufällig in den Mund gebracht die Veranlassung zu Kupferkolik wurde.

Wie vorsichtig man mit Bleipräparaten umgehen muss, zeigt uns Luton's Mittheilung (Bull. de Thérap. LXXII. p. 186—3), wo ein Kranker die Gewohnheit hatte, nach Präparation von Bleiwasserumschlägen die ungewaschenen Hände an die Lippen oder in den Mund zu bringen, wodurch Bleifärbung des Zahnfleisches und Kolik erfolgte.

Mit unseren bisherigen Kenntnissen und Erfahrungen stehen die Angaben im Widerspruch, welche Bronvin (L'Union med. Nr. 5. p. 89—7) macht, wo ein Knabe von 13 Jahren, der eine Schusswunde am Vorderarm erhalten hatte, wobei einige Hagelkörner in der Tiefe zurückblieben, 7 Wochen nach der Heilung der Wunde von heftiger Kolik befallen wurde; dabei zeigte sich der für die Bleivergiftung characteristische Bleisaum des Zahnfleisches, hernach ein Zustand von Schwäche und Abmagerung, wie er als Folge der chronischen Bleivergiftung in den schlimmsten Stadien aufzutreten pflegt.

Eine neue *Behandlungsweise der Bleikolik* gibt nach einem klinischen Vortrage Monneret's L. Martineau. Dieselbe besteht in Anwendung der *Kälte* (Eislimonade, 3mal täglich Kaltwasserclystiere, welche Pat. lange halten muss, 2—3mal Strahl- und Regendouchen, Eiskataplasma auf das Abdomen); die Heilung erfolgte bei 40 Fällen 38mal in 2—3 Tagen, obschon der Stuhlgang erst gegen den 5ten Tag eintrat, und zwar radical, wie M. meint, in Folge von Einwirkung auf die Capillaren. Le Diberder theilt vier neue Beobachtungen aus dem Hôp. St. Louis über günstige Wirkung der *Schwefellatwerge* mit; es traten nach einer Modification des ursprünglichen Verfahrens durch Guibout, wonach jetzt auf einmal 50 Grm. genommen werden, stets in 2 Tagen flüssige Stühle ein mit beträchtlicher Besserung; doch musste die Medication 9—13 Tage fortgesetzt werden (Bouchardat, Annuaire p. 109. 1868).

10. Thallium.

Ueber die toxische Wirkung des Thallium von W. Marmé. (Götting. Nachrichten. Aug. 14. Nr. 20.)

Marmé constatirte die giftige Wirkung der verschiedensten Thalliumverbindungen (Chlorthallium, schwefelsaures Thallium, Thalliumoxyd, Jodthallium, Schwefelthallium, Thalliumalaun, salpetersaures, phosphorsaures, wolframsaures, molybdänsaures Thallium, Thalliumcyanür, Eisencyanthallium, Rhodanthallium, weinsaures Thonerdethallium, kohlensaures, einfach und doppeltoxalsaures, essigsaures, milchsaures, gerbsaures, benzoësaures und pikrinsaures Thallium) und des Thalliummetalles selbst, das seiner Schwerlöslichkeit wegen langsamer wirkt. Thalliumcyanür wirkt nach Art der Blausäure. Von Pflanzen geht Mimosa pudica sehr rasch nach der Resorption löslicher Thalliumsalze zu Grunde, während Brassica oleracea capitata monatelang sich weiter entwickelt, wenn sie nicht direct mit dem Gifte in Berührung kommt; davon fressende Kohlraupen erliegen der Thalliumwirkung. Die leicht löslichen Verbindungen des Metalls prüfte Vf. in ihrer Wirkung auf alle Thierclassen (von Würmern auf Hirudo medicinalis und Aulacostoma nigrescens, die in einer 0,1proc. Lösung von $TlO\ SO^3$ am 3. Tage erlagen; von Insecten auf Bienen, Wespen und Fliegen; von Mollusken auf Anadonta cellensis, die in 3proc. Lösung von $TlO\ NO^5$ am 5. Tage erlag; von Fischen auch Cyprinus carpio, gobio und fluviatilis, die in 0,1proc. Lösung in 4 St. starben; von Amphibien auf Rana, Triton und Bufo, von denen letztere am empfindlichsten ist; von Reptilien auf Lacerta agilis, die Verf. von einer Wunde aus mit kleinen Dosen allmälig vergiftete; von Vögeln auf Astur palumbarius, Strix flammea und aluco, Raben, Dohlen, Tauben, Hühner und Enten; von Säugethieren auf Hunde, Katzen, Mäuse, Ratten, Kaninchen, Schweine und Ziegen. Die äussere Haut widersteht der Thalliumwirkung, auch bedingt das Oxyd in concentrirter Lösung stundenlang applicirt nicht Corrosion; von allen übrigen Applicationsstellen wirken die leichtlöslichen Salze,

von Magen und Darmcanal auch die schwerlöslichen, toxisch. Gewöhnung des Organismus an kleine Dosen findet nicht statt, vielmehr cumulirt sich deren Wirkung. Thalliummetall wirkt erst in starken Gaben am 5.—7. Tage toxisch, Jod- und Schwefelthallium ein wenig rascher; bei Anwendung der leichter löslichen Präparate starben Frösche nach 0,030—0,060 Grm. subcutan, Tauben, Raben, Habichte und Eulen nach 0,040—0,160 Grm. subcutan, Enten und Hühner nach 0,160 Grm. subcutan, Hunde nach subcut. 0,150 Grm., vom Magen aus nach 0,5—1,0 Grm., Katzen nach 0,050—0,1 subcut. und 0,5—1,0 vom Magen, Kaninchen nach 0,040—0,060 Grm. subcut. und 0,5 Grm. vom Magen aus, Mäuse schon nach $1/2$ Mgm. vom Magen aus. Injection in die Venen erfordert zur Tödtung fast gleiche Dosen wie die subcutane Injection. Vergiftungserscheinungen zeigen sich nie so rasch wie nach starken Mercurialien; wiederholte Application kleinerer Dosen bedingt vorzugsweise Uebelkeit, Erbrechen, Appetitverlust, Speichelfluss, Abmagerung, Schmerzen im Darmcanal, Diarrhoe und selbst blutigen Stuhlgang; daneben verlangsamte und erschwerte Respiration, sowie verlangsamte Circulation, ferner Bewegungsanomalien, Zittern und coordinirte, choreaartige Bewegung, die oft schon bei noch nicht gestörtem Appetite auftreten, sehr häufig Conjunctivitis mit starker Schleimsecretion und wahrscheinlich mit Gesichtsstörungen. Die örtliche Einwirkung (Röthung, Schwellung, Schleimbildung) zeigt sich bei örtlicher Application auf die Bindehaut und äussert sich bei Vergiftungen p. m. besonders an Magen- und Darmschleimhaut (Schwellung, Blutaustretungen nach grossen Dosen), weniger am Unterhautbindegewebe, Mundschleimhaut und serösen Häuten. Als Zeichen entfernter Wirkung findet man oft kleine Blutungen und entzündliche Infiltrate der Lungen, Hyperämie der im Unterleib befindlichen Gefässe, Darmentzündung, reichlich vermehrte Flüssigkeit im Herzbeutel, Hämorrhagien auf dem Herzen, niemals Verfettung des Muskelgewebes oder der Leber. Bei Lebzeiten ist die Herzaction nie so beeinträchtigt wie bei Kalisalzen. Ausgeschnittene Froschherzen stehen in 2proc Lösung von TlO,NO^5 in wenigen Minuten (in destillirtem Wasser erst nach Stunden) still und bei subcut. Injection tritt oft in Erschlaffung minutenlanger Stillstand ein; bei Kaninchen bedingen grosse Dosen in der Regel anfangs Beschleunigung, dann Verlangsamung. Thalliumsalze lassen Eiweiss, Blutfarbstoff und thierische Fette intact; Thalliumoxyd verseift ausserhalb des Körpers Fette und entzieht bei Körperwärme geronnenem und getrocknetem Eiweiss Schwefel, bindet ausserdem begierig CO^2. Die resorbirten Thalliumverbindungen sind in allen Organen nachweisbar; die Elimination erfolgt besonders durch den Harn, in dem Tl früher als in den Stuhlgängen erscheint; in der Galle findet es sich fast gleichzeitig wie im Urin (nach 3—5 Min. bei subcutaner Injection grösserer Dosen). In der Milch (17 St. nach 0,050 Grm.), Thränenflüssigkeit, im Conjunctival-, Mund-, Tracheal- und Magenschleim, im Liq. pericardii und im Erbrochenen wies M. nach subcutaner Injection das Gift nach,

das auch bei Einbringung des Metalls in den Magen in den Secreten nachweisbar ist. Die Elimination durch den Harn dauert oft noch in der dritten Woche nach Weglassung des Giftes an. Jodnatrium erwies sich als Antidot unbrauchbar; auch wolframsaures und molybdänsaures Natron kann nur bei frühzeitiger Anwendung und nachfolgendem Gebrauche von Brech- und Purgirmitteln nützen. — Der leichte Nachweis des Thalliums geschieht am besten so, dass man die zu untersuchenden Theile mit angesäuertem Wasser auszieht, die Lösungen von organischen Bestandtheilen befreit und die eingeengte Flüssigkeit der Electrolyse unterwirft, das so an einem Platindraht fixirte und vorsichtig mit destillirtem Wasser gereinigte Metall direct an die Flamme des Spectralapparats bringt. Häufig scheidet sich an der Anode mehr Metall als an der Katode ab. Man kann auf die angegebene Weise in 100 Cc. Harn sehr gut den billionsten Theil eines Grm. Thalliumsulfats erkennen.

11. Cadmium.

Ueber die giftige Wirkung und den Nachweis einiger Cadmiumverbindungen, von W. Marmé (Henle u. Pfeufer's Ztschr. f. rat. Med. XXIX. H. 1. p. 113. Abgedr. in Buchner's Repert. H. 5. p. 303).

W. Marmé prüfte experimentell eine grosse Anzahl Cadmiumverbindungen (Schwefelcadmium, Cadmiumoxydhydrat, Chlorcadmium, Kaliumcadmiumchlorid, Ammoniumcadmiumchlorid, Natriumcadmiumchlorid, Baryumcadmiumchlorid, die sämmtlichen entsprechenden Brom- und Jodverbindungen, schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures, essigsaures, weinsaures, milchsaures Cadmiumoxyd). Hiernach belästigt Schwefelcadmium, drachmenweise wochenlang verfüttert, Thiere durchaus nicht; seine Unlöslichkeit in Wasser, in verdünnten Säuren, in Alkalien und in Oelen macht seine Verwendung als Malerfarbe ganz ungefährlich. Dagegen wirken die in Wasser und verdünnten Säuren bei Körperwärme löslichen oder in lösliche Salze sich umsetzenden Verbindungen des Cadmiums alle in analoger Weise giftig. Ihre örtliche Wirkung ist je nach der Dosis eine mehr oder minder stark irritirende. Bei Application in den Magen folgt auf kleine Dosen Erbrechen, auf toxische Dosen, ausser stürmischen Entleerungen ἄνω καὶ κάτω, Gastroenteritis von einfachem Darmcatarrh bis zur Geschwürsbildung. Durchlöcherung des Magens fand M. nicht ein einziges Mal, auch nicht bei Anwendung concentrirter Lösungen von Chlorcadmium. Bei hypodermatischer Application kommt es je nach Quantität und Concentrationsgrad der Injectionsflüssigkeit nur zu einer beschränkten Hyperämie oder zu Exsudationsprocessen, selbst mit reichlicher Eiterung. Die entfernte Wirkung besteht in Schwindel, Erbrechen, Durchfall, Verlangsamung der Circulation und Respiration, Kräfteverfall, Bewusstlosigkeit und Krämpfen. Unter letzteren Erscheinungen, die übrigens auch fehlen können, erfolgt bei Thieren meist der Tod. Die Herzaction überdauert in der Regel bei Säugethie-

ren, Vögeln und Amphibien die Respiration, wenn auch nur kurze Zeit, die peristaltischen Bewegungen bestehen p. m. am längsten fort, Die entfernte Wirkung erfolgt von allen Applicationsstellen aus, selbst nach wiederholter Einreibung der Garrod'schen Jodsalbe. Toxische aber nicht sofort letale Dosen subcutan oder in das Gefässsystem injicirt, bedingen auch von hier aus entzündliche Reizung der Magen- und Darmschleimhaut, bisweilen selbst mit Blutungen und Geschwürsbildung.

Bei Injection in das Gefässsystem sterben Hunde nach 0,016 Grm. und Kaninchen nach 0,010—0,020 Grm. eines Cadmiumsalzes. Bei subcutaner Application wirkt die zwei- bis dreifache Menge mit gleicher Intensität; Tauben erliegen schon nach 0,015 Grm. Chlorcadmium oder Bromcadmium. Bei Einführung in den Magen haben für Kaninchen von 1500—1800 Grm. Körpergewicht 0,300 —0,600 Grm. tödliche Wirkung. — Weil Hunde, Katzen und Tauben rasch durch Erbrechen einen Theil des Giftes entleeren, bleibt die Dosis letalis hier ungewiss.

Nachfolgende Injection grosser Quantitäten verdünnter Sodalösung, Sodawassers hebt, wenn frühzeitig angestellt, die giftige Wirkung vollständig auf. Für acute Vergiftungen sind kohlensaure Alkalien neben Eiweisslösungen das beste Gegengift.

Fortgesetzte Einverleibung kleiner Dosen löslicher Cadmiumsalze oder Cadmiumoxyds führen zu chronischen Vergiftungen, welche bei Thieren unter den Erscheinungen gestörter Verdauung und fortschreitender Abmagerung zum Tode führen und p. m. mehr oder minder ausgebildete Gastroenteritis, nicht constant kleine Blutungen am Lungenfell und in den Lungen, bisweilen Verfettung der Leber, der Herzmuskulatur und diffuse Nierenentzündung als Sectionsbefund aufweisen. Die örtliche Wirkung erklärt sich leicht aus der Eiweisscoagulation durch sämmtliche Cadmiumsalze, Jodcadmium und Kaliumcadmiumjodid nicht ausgenommen, die sonst nicht die Verbindungen, welche Chlorcadmium mit einzelnen Körperbestandtheilen eingeht, bilden. Die entfernte Wirkung kann um so leichter zu Stande kommen, da die durch Cadmiumpräparate bedingten Eiweissniederschläge im Ueberschuss des Fällungsmittels und besonders der Doppelsalze, wie Chlorcadmiumchlornatrium, und selbst in Chlorkalien theilweise löslich sind. Solche in Chloralkalien gelöste Cadmiumalbuminate bewirken, in eine Vene, das subcutane Bindegewebe, das Cavum peritonei, oder in den Magen injicirt, genau die vorher namhaft gemachten Erscheinungen.

Die Elimination des Cadmiums beginnt schon bald nach der Einverleibung und erfolgt mit Unterbrechungen hauptsächlich durch die Nieren. Der Nachweis des Cadmiums in Secreten, Organen, Mageninhalt und Erbrochenen gelingt nach verschiedenen Methoden meistens leicht; im Harn bei nicht allzu spärlichem Gehalt sehr leicht nach der Methode von Reinsch, bei minimalen Mengen durch Electrolyse; ebenso durch letztere im Blute, in der Leber, in den Nieren, dem Herzen und Gehirn. Statt dieser Methoden kann man auch den Harn unter Zusatz von Salzsäure und

chlorsaurem Kali zur Trockne bringen, den von freier Salzsäure befreiten Rückstand mit kleinen Glasperlen verreiben und mit heissem Alkohol erschöpfen, um aus dem Filtrat nach vorsichtigem Verjagen des Alkohols das Chlorcadmium zu gewinnen. Aus Magen- und Darminhalt, aus Erbrochenem lässt sich das Gift sehr gut und vollständig mit Hülfe des Dialysators trennen. Zur quantitativen Bestimmung wird das (an der Gefässwand und noch inniger am Filter haftende) Schwefelcadmium noch feucht in concentrirter Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Alkali ausgefällt und nach dem Trocknen und Glühen als Cadmiumoxyd gewogen. Auch meint Marmé, dass die Reduction durch Elektrolyse zur quantitativen Bestimmung sich eigne.

Endlich empfiehlt der Verf. das *Kaliumcadmiumjodid als Reagens für Pflanzenalkaloide.* Dieses Reagens, dargestellt durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte kochende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zusatz eines gleichen Volumens kalt gesättigter Jodkaliumlösung, hält sich lange Zeit unzersetzt; verdünnte Lösungen sind nicht haltbar. Es verhält sich indifferent gegen Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin, Taurin, Xanthin und das dem letzteren Körper homologe Coffeïn. Von den Pflanzenalkaloiden werden aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung selbst bei starker Verdünnung ausgefällt: Nicotin, Coniin, Piperin, Morphin, Codeïn, Thebaïn, Narcotin, Narceïn, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Curarin, Cytisin. Auf die Glycoside Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Aesculin, Saponin, Cyclamin, Ononin, Digitalin, Glycyrrhizin, Helleboreïn, Helleborin wirkt das Reagens nicht, ebensowenig auf Asparagin und endlich auch nicht auf fixes und flüchtiges Alkali in angesäuerter Lösung.

Die Niederschläge der Alkaloide sind zunächst flockig und weiss, werden aber zum Theil sehr bald krystallinisch; Morphin wird aus stärkeren Lösungen gallertartig, aus verdünnteren in relativ grossen federigen Krystallen, Chinin und Strychnin bei 10000-facher Verdünnung flockig und vollständig gefällt. Die Präcipitate lösen sich nicht in Aether, dagegen leicht in Alkohol, weniger in Wasser, leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. Sie zersetzen sich zum Theil beim längeren Stehen ebenso wie die entsprechenden Jodquecksilber- und Jodwismuthalkaloidverbindungen. Aus den Niederschlägen lassen sich die Alkaloide wiedergewinnen durch Uebersättigen der Lösung mit einem entsprechenden Alkali und nachfolgendem Schütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel.

12. Eisen.

Ueber die *Anwendung des Ferrum oxydatum dialysatum zur Darstellung des Eisenoxydhydrats* als Gegengift des Arsens verweisen wir auf S. 242 des Berichts über Pharmacie.

Schwefelsaures Eisenoxydul als Gegengift des Cyankaliums wird von D. de Savignac (Journ. de Chim. méd. Juin. p. 295.

Gaz. hebd. de Méd. No. 13) proponirt, in der Absicht, ein unlösliches grüngelbes Eisencyanür zu bilden. Ein von ihm angeführter Fall von Cyankaliumvergiftung, wo das Mittel von Nutzen gewesen sein soll, scheint sehr dubiös, da die zum äusseren Gebrauche verordnete Cyankaliumlösung, welche innerlich genommen wurde, noch nach etwa 1/2 Stunde keine Vergiftungssymptome bedingt hatte und somit entweder sehr schwach oder verdorben gewesen sein muss. Das Antidot ist allerdings a priori acceptabel, da die gebildete Verbindung ungiftig ist, und da die zu reichende Quantität so klein sein kann, dass sie Irritation nicht hervorbringt. Auch ist es in den Apotheken stets vorräthig und braucht nicht etwa erst wie das schwefelsaure Eisenoxyd gemacht werden. Gegen Blausäure, Bittermandelwasser und Cyanquecksilber ist das Antidot nicht zu verwerthen, da es damit keine Niederschläge gibt. Wenn Savignac meint, bei eigentlicher Blausäurevergiftung käme es ohnehin nicht in Betracht, da dabei so schnell die Wirkung des Giftes eintrete, dass man überhaupt keine Antidote anwenden kann, so ist damit auch die Cyankaliumvergiftung ausgeschlossen, da diese ja fast ebenso rasch eintritt wie die Blausäureintoxication.

13. Baryum.

Chlorbaryum. Wir glauben auf die Giftigkeit dieses Stoffes von Neuem aufmerksam machen zu müssen, da nach einer Mittheilung in Hager's Centralhalle (No. 5) wiederum ein Todesfall durch Chlorbaryum herbeigeführt ist, welches ein Prediger von einer Droguenhandlung in Wrietzen statt Carlsbader Salz gekauft hatte. Hoffentlich erfährt man Näheres über Dosis, Vergiftungserscheinungen, Leichenbefund und Bestrafung.

b. Organische Gifte und Arzneimittel.

α. *Kohlenstoff und künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.*

1. Kohlenoxyd.

Wirkung des Kohlenoxyds auf das Blut von Arth. Gamgee (Journ. of Anat. and Physiol. II. p. 322) und Nawrocki (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 12. p. 177).

Gamgee hält die Färbung des Kohlenoxydblutes nicht für die Folge einer chemischen Verbindung, weil die hellrothe Farbe nicht bei verdünntem Blute oder in schwachen Hämoglobinlösungen hervortritt, sondern für diejenige einer physicalischen Veränderung der Blutkörperchen. Um für forensische Zwecke die Nichteinwirkung reducirender Substanzen auf CO Blut zu verwenden, zieht G. dem Schwefelammonium eine starke ammoniakalische Solution von

Zinnchlorür und weinsaurem Alkali vor. Bei nicht vollständiger Sättigung mit CO können die Blutbänder dadurch undeutlich werden, doch zeigt sich bei genauer Untersuchung das Centrum der Absorptionsstreifen stets weniger dunkel als die Ränder, was bei reducirtem O Blute nicht der Fall ist. Im Vacuum einer Luftpumpe längere Zeit exponirt oder im Wasserbade zur Trockne verdampft, kann an dem CO Blute die Irreductibilität noch immer nachgewiesen werden. In der Mischung einer Blutlösung mit einem starken Ueberschusse reducirender Substanzen macht CO bald den Hämoglobinstreifen verschwinden und bringt die 2 CO Streifen hervor. Da durch Essigsäure u. s. w. auch beim CO Blut Hämatin entsteht, untersuchte G., ob dabei CO entweiche und gelang der Nachweis einer beträchtlichen Quantität des Gases. Bei Vergiftungen von Hunden, Kaninchen, Mäusen und Fröschen hatte das Blut stets die Charactere des CO Blutes, besonders bei langsamer Tödtung, bei rapidem Tode nur bei rasch gemachter Section, nicht nach 48 —54 Stunden. Bei Vergiftungen mit Kohlendunst hatte das Blut stets die characteristische Farbe des CO Blutes, doch schwand dieselbe an der Luft. Auch unvollständig mit CO gesättigtes Blut wird bei Behandlung mit reducirenden Stoffen nicht vollständig reducirt, was G. für sehr wichtig hält, da forensisch ein derartiges Verhalten des Blutes ebenso viel Gewicht habe wie die völlige Irreductibilität. Dieselbe könnte höchstens bedingt sein durch Stickoxyd, das aber reinem Blute eine schmutzigbraune Farbe gibt und Veränderungen im Spectrum veranlasst, wie sie auch salpetrigsaure Salze, Amyl und Aethylnitrit, ebenso entstehende salpetrige Säure bedingen: die beiden Absorptionsstreifen werden schwach, und ein dritter erscheint im Roth an der Stelle des Hämoglobinstreifens, der aber, wie die Wirkung des Ammoniaks und reducirender Substanzen erweist, nicht Hämatin ist. Stickoxydul und Blausäure machen das Blut zwar hellroth, aber nicht irreducibel. Dass die Veränderung der CO Blut-Farbe an der Luft dem Einflusse des O zuzuschreiben ist, nimmt G. an, weil Zutritt von CO^2 zu CO Blut die spectroskopischen Eigenschaften nicht ändert, und die Alteration nicht allein bei Putrefaction, sondern auch bei Durchleitung von atmosphärischer Luft durch frisches CO Blut sich macht. 57445 Ccm. Luft durch 10 Ccm. CO Blut getrieben (Verdünnunden von 0,5 bis $2^0/_0$) machten den Blutfarbstoff reducibel.

Nach Nawrocki ist die von Hoppe-Seyler angegebene Methode zum Nachweise der Kohlenoxydvergiftung auf spectralanalytischem Wege deshalb nicht zu gebrauchen, weil die Anwendung des Schwefelammoniums zu Täuschungen veranlassen kann, indem dieses zwar in den ersten 24—48 Stunden auf Kohlenoxydblut nicht einwirkt, dagegen im normalen Blute Alterationen erzeugt, die nicht auf blosse Reduction des Hämoglobins, sondern auf eine Zersetzung hindeuten. In geringer Menge fand N. das Schwefelammonium nur sehr langsam, in grösserer fast augenblicklich reducirend; setzt man aber etwa $^1/_8$ Volum desselben der verdünnten Hämoglobinlösung zu, so tritt in Roth an der Linie C ein

dunkler Streifen auf; durch Schütteln mit Luft werden die beiden Streifen des Oxyhämoglobins nicht restaurirt, und zu dem schmal und scharf contourirt gewordenen Reductionsstreifen tritt bald ein zweiter, aber matterer, die Linie E deckend, dieselbe nach B überragend; beim Stehenlassen der Lösung verschwinden diese Streifen in 24—48 Stunden ganz, bei Schütteln mit Luft schon eher. Es ist daher nach N. das vermeintliche Kohlenoxydblut entweder sofort zu untersuchen, weil das Hinstellen möglicherweise normales Blut als kohlenoxydhaltig erscheinen lässt, oder besser in forensischen Fällen Zinnoxydullösung (vgl. Gamgee) zu verwenden, das dem Blute in beliebigem Ueberschusse zugesetzt werden kann, wegen ihrer Farblosigkeit auch das spectroskopische Verhalten starker Verdünnungen von Blut nicht stört und sich deshalb besonders gut qualificirt, weil das damit versetzte Blut sich wochenlang in offnen Reagensgläsern unzersetzt hält.

2. Alkohol.

In Bezug auf das *Verhalten des Alkohols im Thierkörper* gibt Sulzynski (Diss. Lit. Verzeichn. No. 34) in einer unter Buchheim in Dorpat ausgeführten, nebenbei auch Aether und Chloroform berücksichtigenden Arbeit neue Gründe für die *Destruction des Weingeistes* im Organismus. S. setzte frischgelassenem Blute Alkohol zu und liess es damit stehen, dann destillirte er und fand im Destillate immer weniger Alkohol, als wenn derselbe zu schon länger gestanden habendem oder mit Kohlensäure behandeltem Blute gesetzt wird. Bei alkoholisirten, chloroformirten oder ätherisirten Thieren fand S. stets Abnahme der Temperatur und zwar am bedeutendsten nach Chloroform, am wenigsten nach Aether. Dieses Sinken der Temperatur hält am längsten an beim Alkohol, am kürzesten beim Aether, Chloroform steht in der Mitte, was ja auch der Dauer des Rausches bei den in Frage stehenden Substanzen entspricht. Indessen tritt die bedeutendste Temperaturerniedrigung nicht grade auf der Höhe des Rausches auf, bei Aether und Chloroform sogar erst nach Wiedererholung des Thieres. Sulzynski sieht nach allen diesem die fraglichen Substanzen als den Verbrennungsprocess im Organismus störend an, womit dann auch die Verfettungserscheinungen zu erklären sind, die sich bei ihnen entwickeln. In Bezug auf den Tod durch diese Stoffe bemerkt er, dass es sich um Asphyxie handle und dass die Leistungsunfähigkeit der Blutkörperchen das Absterben des Organismus bedinge.

Von Interesse ist ein von A. Mitscherlich (Virchow's Archiv XXXVIII. 2. p. 319) beschriebener *Fall von acuter Alkoholvergiftung*, einen Preussischen Soldaten betreffend, der im Böhmischen Feldzuge seinen Heldenmuth durch das Austrinken von etwa 1 Quart Rum documentirte und auf diese Weise sein Leben verlor. Hier fanden sich nach dem Tode auf der linken Seite, auf welcher der Vergiftete 30 Stunden lang am Boden gelegen hatte, und namentlich an der linken Hand, auf welcher der Körper in derselben

Zeit mit dem ganzen Gewichte gedrückt hatte, Brandblasen, welche ähnlich wie das Durchliegen (Decubitus) bei schweren Krankheiten zu deuten sind und offenbar mit der ungemeinen Schwäche der Circulation zusammenhingen, welche bei dem Patienten vor dem Tode constatirt wurde. Eine wirkliche Verbrennung hatte, wie nachgewiesen wurde, nicht stattgefunden.

3. Aether.

Tod durch Aetherisation. — Es wurde im vorjährigen Berichte der Streit erwähnt, welcher zwischen den Chirurgen von Lyon, Pétrequin an der Spitze, und denen von Paris bezüglich der Vorzüge des Aethers oder des Chloroforms zum Anästhesiren mit Leidenschaft geführt wurde. Dieser Streit hat sich auch bis in das Jahr 1867 fortgeleitet. Indessen haben die Anhänger der Aetherisation in Lyon einen nicht eben sanften Stoss erhalten, indem in Lyon selbst ein Todesfall in Folge des Aetherisirens, wobei der Aether vollständig rein und den richtigen Siedepunkt hatte, vorgekommen ist. Zwar betrachtet Laroyenne, dem das Unglück passirte (vgl. Gaz. hebdomadaire de Paris N. 22) als die Todesursache Synkope (Ohnmacht), zu welcher die Patientin Neigung gehabt haben soll, aber in der Sitzung der medicinischen Gesellschaft zu Lyon, wo der Fall von ihm mitgetheilt wurde, theilte Icard mit, dass seit der Anwendung des Aethers überhaupt in Lyon nicht weniger als 7 Todesfälle vorgekommen seien, die wahrscheinlich als Folge der Aetherisation aufzufassen seien. Die Société médicale ernannte eine Commission zur Untersuchung der Facta, und der später erstattete Bericht kann nicht umhin, die Möglichkeit der Todesfälle durch Aether zuzugestehen, wenn er schon an der viel grösseren Gefahrlosigkeit festhält.

Verlust des Geruches durch Aether von W. Stricker (Virch. Archiv. Bd. 41. H. 1 u. 2. S. 290). Ein Naturforscher, der sich vielfach Stunden lang mit dem Aufspannen von Mikrolepidopteren beschäftigte, die mit Aether getödtet waren, soll in Folge davon Abnahme der Geruchsempfindung bekommen und später den Geruch ganz eingebüsst haben.

4. Chloroform.

Todesfälle durch Chloroform. — Das Chloroform hat auch in diesem Jahre wiederum eine Reihe von Unglücksfällen verursacht. Després und Broca (Gaz. des hôp. N. 125) berichten solche aus Paris; der von letzteren beobachtete beweist wieder, wie vorsichtig man bei Herzkranken mit dem Chloroformiren sein muss; der Tod war bei dem an einem Herzklappenfehler leidenden Patienten fast so momentan wie bei Lufteintritt in die Venen erfolgt! Zwei andre Fälle betreffen England, darunter einer (Med. Times. March. p. 238) angeblich in Folge einer einzigen Drachme Chloroform in 3 Minuten herbeigeführt, wobei die Menge des Chlo-

roforms bestimmt werden konnte, da man sich bei der Inhalation eines Apparates bediente. In einem anderen Falle (Brit. med. Journal. Juli 13) starb ein 8jähriger Knabe 2 Stunden nach einer Schieloperation, wobei er chloroformirt wurde. Ein Fall stammt aus Canada; Beaumont verlor bei einer grösseren Operation (Unterbindung der Arteria iliaca externa) einen 45jährigen Patienten (Med. Times and Gaz.). In den vereinigten Staaten sind mehrere Fälle vorgekommen. So erzählt uns Hamilton, dass ihm eine Patientin im Bellevue Hospitale in Newjork bei der Bildung einer künstlichen Nase starb und zwar wahrscheinlich durch plötzliche Herzlähmung. Die Kranke hatte anfangs Chloroform, darauf Aether, dann wieder Chloroform und schliesslich wieder Aether bekommen und nach heftigem Schreien war Verlust des Gefühls eingetreten. Eröffnung des Kehlkopfes und Galvanisation blieben ohne Erfolg.

Wie sehr gefährlich es ist, Chloroform ohne Beisein des Arztes anzuwenden, sehen wir aus einer Mittheilung von Cotting, wo eine Patientin in Boston, ohne dass ein Sachverständiger zugegen war, gegen Kopfweh Chloroform eingeathmet hatte und daran zu Grunde ging. (Ebendaselbst).

Eine eigenthümliche Kritik über die Todesfälle durch Chloroformiren übt Sachs in Cairo aus (Deut. Klin. 45. 46. 47) indem er behauptet, dass bei allen derartigen Zufällen stets der Mangel an Ueberwachung die Schuld trage, indem selbst ein besonders zur Beachtung des Patienten angestellter Assistent sehr leicht den Kranken auf Augenblicke aus den Augen verlieren könne; auch stellt er es geradezu in Abrede, dass überhaupt, wie gewöhnlich sich angegeben findet, eine Drachme Chloroform den Tod zu veranlassen im Stande sei, da man ja nicht einmal durch eine solche Dosis eine genügende Anaesthesie herbeiführen könne. Sachs kommt zu diesen Anschauungen, welche er auch auf der letzten Naturforscherversammlung zu Frankfurt vorgetragen hat, durch einen Fall von Chloroformasphyxie, den er in Aegypten unter sehr erschwerenden Umständen beobachtete und durch Tracheotomie glücklich der Heilung zuführte. In diesem Falle geschah das Chloroformiren durch Laien. Es finden sich in dem Aufsatze noch ein paar Bemerkungen über die Quantität, welche zur Erzielung der Narkose in einzelnen Fällen nothwendig ist, wo das gewöhnlich gegen den Einfluss des Chloroforms gewissermassen abhärtende Moment, die Trunksucht, nicht vorhanden ist. Sachs kam es mehrmals in Aegypten vor, dass strenggläubige Muhamedaner, welche niemals einen Tropfen Wein oder spirituöse Getränke auf die Zunge bekommen hatten, oder junge Negerknaben, die ebenfalls nie berauschende Getränke gekostet, mehrere Unzen zur Herbeiführung der Anästhesie bedurften. Bei einer 16jährigen Negerin will er sogar 6 Unzen Chloroform zur Erzielung gehöriger Narkose nöthig gehabt haben.

Physiologische Wirkung des Chloroforms von H. Ranke (Buchner's Repertor. XVI. H. 6. p. 374), Bernstein (Moleschott's

Unters. X. 3. 1866) und Schmiedeberg (Lit. Vz. N. 46 Arch. d. Heilkunde VIII. 4. p. 273.)

Ranke hebt die Einwirkung des Chloroforms auf die Muskelsubstanz hervor, die auch andern anästhetischen Flüssigkeiten zukömmt. In klar filtrirter, sich unter normalen Umständen Tage lang haltender Myosinlösung bedingen Chloroformdämpfe in circa $^3/_4$ Stunden Trübung und noch rascher, wenn Zersetzung des Chloroforms stattgefunden hat. Aether bewirkt dasselbe Phänomen langsamer und schwächer, noch schwächer wirkt *Amylen;* Alkohol trübt die Lösung erst in einigen Stunden. Ranke bringt hiermit in Zusammenhang, dass bei Fröschen, welche in Chloroformatmosphäre paralysirt wurden, sich nach Verlauf von circa $^1/_2$ Stunde die Zehen spreizen und, wenn man sie an die Luft bringt, complete Starre der Musculatur und zwar mit Ausschluss des Herzens rasch eintritt. Klar filtrirte Lösung von Nervensubstanz wird gleichfalls durch die betreffenden Dämpfe, aber später als Myosinlösung gefällt.

Bernstein fand, dass, wenn man die Arteria iliaca einer Seite des Frosches unterbindet, dann chloroformirt und die Nn. ischiadici mit gleichweit vom Muskel entfernten Stellen auf die Electroden der secundären Spirale eines Magnetelectromotors legt, dann die secundäre Spirale der primären nähert, die Zuckungen in beiden Schenkeln bei gleichweitem Abstande erfolgen, so dass eine Einwirkung des Chloroforms auf die motorischen Nerven nicht stattfindet. Dasselbe Resultat hat statt, wenn man den Frosch unter einer Glasglocke den Chloroformdämpfen aussetzt oder das Chloroform nur dem Kopfe zuführt oder auch einen Schenkel vorher amputirt. Bringt man den ausgeschnittenen Nerven in eine Chloroformatmosphäre und prüft seine Erregbarkeit, so steigt im ersten Moment der Einwirkung die Erregbarkeit sehr deutlich, nimmt dann aber schnell ab und nach Entfernung des Chloroforms wieder zu. Die Steigerung entzieht sich leicht der Beobachtung, wenn man nicht kleine Mengen Chloroform anwendet und rasch prüft. Durchschneidet man einem Frosch das Rückenmark zwischen dem 3. u. 4. Wirbel, so zeigen sich nach dem Chloroformiren in der unteren Extremität noch Reflexe, nicht aber in der oberen, und dasselbe erfolgt bei Schnitten höher hinauf; trennt man das verlängerte Mark dicht oberhalb des 1. Wirbels vom Rückenmarke, so werden von den obern und untern Extremitäten keine Reflexe mehr ausgelöst, dagegen noch von der Cornea aus. Die Athembewegungen sind, wie Unterbindung der Luftröhre zeigt, wonach die Erscheinungen der Chloroformvergiftung nur später auftreten, ohne Bedeutung. Findet die Durchschneidung oberhalb des verlängerten Markes statt, so hören die Reflexe überall auf. Dieses Phänomen ist nicht etwa durch Hemmungswirkung vom verlängerten Marke aus zu erklären, da nachträgliche Durchschneidung des Rückenmarkes bei chloroformirten Thieren die Reflexe nicht wieder hervortreten lässt, und da es sich nicht bei Fröschen zeigt, denen schon 24 Stunden das verlängerte Mark zerstört ist,

sondern durch die in Folge der Schnitte gestörte Circulation in den unter dem Schnitte liegenden Parthieen des Rückenmarkes, das seine Gefässe von der oberen Hälfte des verlängerten Markes aus erhält, die somit durch einen Schnitt oberhalb des verlängerten Markes nicht ausser Thätigkeit gesetzt werden. Es zeigen diese Versuche evident, dass die sensiblen Nerven nicht durch das Chloroform afficirt werden. B. verlegt nach allem diesen den Ort der Wirkung des Chloroforms in die Ganglienzellen, besonders der sensiblen Sphäre und suchte dann weiter festzustellen, ob ausser den sensiblen des Rückenmarkes (Hinterhörner) auch die motorischen (Vorderhörner) afficirt seien, wobei er zu dem Schlusse gelangt, dass es ein Stadium der Narkose gibt, in welchem bei Lähmung der ersteren die letzteren nicht wesentlich in ihrer Function beeinträchtigt sind. Es spricht dafür die Beobachtung, dass heftige wiederholte Reize oft in der Narkose sehr starke Bewegungen veranlassen, die aber unzweckmässig und ungeschickt ausgeführt werden und dass bei Fröschen, deren Med. obl. 24 Stunden vom Rückenmark getrennt war, in einem Stadium, wo nur von den oberen Extremitäten Reflexe ausgelöst werden, diese sich in beiden Extremitäten zeigen, welche nämliche Erscheinung auch eintritt, wenn man durch Zerreissung der Arterien des Rückenmarks den unteren Theil desselben vor der Chloroformzufuhr schützt und dadurch die hintere Extremität reizungsfähig erhält, bei Reizung der letzteren. B. constatirte die Auflösung der Blutkörperchen durch Chloroformdämpfe, nicht nur wenn man das Chloroform mit atmosphärischer Luft, sondern auch mit H oder CO in dasselbe eintreibt; auch constatirte er mehrmals im Harn chloroformirter Patienten Gallenfarbstoff. Schneidet man einem Frosche die Aorta ab und chloroformirt, so dass das Gift durch Diffusion zu den Nervencentren dringen muss, so tritt die Chloroformnarkose deutlich, aber später ein, und dasselbe ist der Fall, wenn man den Frosch durch Ausspritzen der Gefässe völlig blutleer gemacht hat. Die Einwirkung auf das Blut erklärt somit nicht die Narkose, welche als Ausfluss directer Wirkung auf die Ganglien zu betrachten ist. B. meint, dass dabei vor Allem das Cholesterin in Frage sei; denn wenn man frische Nervenfasern unter dem Mikroskope innerhalb der Recklinghausen'schen feuchten Kammer betrachtet und ein mit Chloroform getränktes Schwämmchen einbringt, so erscheinen auf der homogenen Faser kleine ringförmige Flecke, die nach einiger Zeit wieder verschwinden und Chloroformtröpfchen darstellen, und das Nämliche geschieht auch beim Cholesterin.

Die Arbeit von Schmiedeberg bezieht sich insbesondere auf die Wirkung des Chloroforms im Blute. Zunächst setzt er an die Stelle des frühern fehlerhaften Verfahrens von Lallemand, Duroy u. Perrin ein neues zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms im Blute, welches im Wesentlichen darin besteht, dass die durch Destillation der chloroformhaltigen Flüssigkeit im Luftstrome entwickelten Chloroformdämpfe in einer Verbrennungsröhre über glühenden ungelöschten Kalk geleitet werden, wobei vollständige

Zersetzung des Chloroforms stattfindet, und alles Chlor als Ca Cl in der Röhre zurückbleibt, das man nach Beendigung der Operation leicht bestimmen kann (Lösung des gelöschten Kalkes in diluirter NO^5, sorgfältige Neutralisation und Titriren des Cl mit salpetersaurer Silberlösung.) In Bezug auf den von S. construirten Apparat ist zu bemerken, dass die Leitung der Chloroformdämpfe zum Kalk mittelst einer silbernen Röhre zu geschehen hat, weil Glasröhren durch das sich abkühlende Wasser springen; der sich in dieser bildende Belag von Chlorsilber ist, da er, wenn man ihn nicht fortnimmt, bei späteren Destillationen nicht entsteht, ohne Bedeutung; dagegen können die im Rohre entstehenden unvollständigen Zersetzungsproducte, wenn man sie nicht durch Ausglühen mit Kalk entfernt und das erhaltene Ca Cl mitberechnet, zu Rechnungsfehlern führen. Das Destilliren muss, damit alles Chloroform zersetzt wird, lange fortgesetzt werden. Ausserdem stellte S. Versuche an über das Verhalten des Blutes zum Chloroform, als deren wesentliches Resultat zu betrachten ist, dass wahrscheinlich eine Verbindung des Chloroforms mit den Bestandtheilen der rothen Blutkörperchen besteht. Bei Destillation von Mischungen von Blutserum und Chloroform erhielt S. stets eine der angewandten Chloroformmenge entsprechende Chlorquantität, nie aber bei Mischung des Gesammtblutes mit Chloroform, mochte dies vorher mit Luft oder mit CO^2 geschüttelt sein, woraus sich ergibt, dass das Chloroform weder durch Alkalinität des Blutes noch durch Oxydationsvorgänge zersetzt wird. Die Retention im Blute kann als eine mechanische nicht betrachtet werden, weil Verdünnung des Blutes ohne Einfluss ist und weil sonst bei gleicher Concentration auch gewöhnliche Eiweisslösungen (Serum) das Chloroform retiniren müssten. Weiter fand S., dass Destillation bei einer Temperatur, wo die Albuminate nicht coaguliren, unter Durchleiten verschiedener Gase differente Verluste für CO und atmosphärische Luft ergibt, so zwar dass bei letzterer der Unterschied der berechneten und gefundenen Chlormenge um ein Mehrfaches grösser ist, als bei CO, und dass einfache Destillation ohne Betheiligung von Gasen (die Versuche wurden in luftverdünnten Räumen ausgeführt) aus dem Blute das Chloroform nur sehr unvollständig entfernt. Hieraus schliesst nun S. auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung mit den Blutkörperchen, die durch Gase gelöst werde und auch im coagulirten Blute fortbestehe, auf welches die Gase nicht einwirken können. Als besonderen Grund für die Existenz dieser Verbindung führt S. noch das durch Einwirkung von Chloroform auf Blut gebildete Coagulum von hellziegelrother Farbe und lockerer Beschaffenheit an, das bei verschiedenen Blutarten verschieden rasch sich bildet; so gesteht Hundeblut in wenigen Minuten als dickliche, breiige Masse, in der die einzelnen Blutkörperchen zackig und unregelmässig erscheinen, im Rinderblut bildet sich erst nach vollständiger Lösung des Blutfarbstoffs das Coagulum am Boden des Gefässes und nimmt allmälig an Mächtigkeit zu. Wird der entstandene Brei geschüttelt oder öfters umgerührt,

so löst sich in 24—28 Stunden das Coagulum, und das Blut erscheint tiefroth, kann aber durch Zusatz von Chloroform wieder coagulirt werden. Auch aus sonstigen Blutfarbstofflösungen fällt Chloroform denselben. Die zur Bildung eines solchen Coagulums nöthige Chloroformmenge ist sehr unbedeutend. Für die Lösung des Coagulums ist die atmosphärische Luft wesentliche Bedingung; Verdunstung des Chloroforms genügt ohne Luftzutritt nicht, wie der Zusatz von Wasser leicht erweist. Stärkere Blutverdünnung begünstigt die Bildung des Coagulums, scheint aber die Löslichkeit zu verringern. Das gelöste Coagulum bringt im Gegensatze zu dem Alkoholcoagulum die Ozonreaction mit Guajakpapier eben so gut hervor wie frisches Blut. Auch im CO Blut bildet sich durch Chloroform ein Coagulum von der eigenthümlichen Farbe des ersteren; dasselbe ist lockerer und entsteht erst nach längerer Zeit; im CO^2 haltigen Blute ist die Coagulation viel vollständiger als im O haltigen. S. untersuchte ferner das Verhalten des Chloroformcoagulums beim Eintrocknen und fand, dass der Chlorgehalt des Chloroformcoagulums den des normalen Blutes im Durchschnitte um mehr als das Doppelte überstieg, während das Serum nur wenig mehr Cl enthielt als normales, obschon das Chloroform bei letzterem viel schlechter verdunsten kann (in Folge der beim Eintrocknen sich bildenden Haut) als beim Gesammtblut. Hühnereiweiss mit Chloroform behandelt und eingetrocknet, gibt kaum mehr Cl als ohne Chloroform eingetrocknetes, woraus hervorgeht, dass die Coagulation nicht Schuld ist an der Retention des Chloroforms im Blute. S. spricht sich sonach für eine Verbindung des Chloroforms mit dem Hämoglobin aus, nicht aber mit dem Protagon, da dieses, wie ein Versuch mit Gehirn zeigt, das Chloroform nicht retinirt. Die Differenzen in der Wirkung auf Hunde- und Rinderblut sucht S. durch die chemischen Unterschiede der Blutkörperchen zu erklären, die beim Hunde nur aus Hämoglobin, beim Rinde ausserdem aus anderen Eiweissstoffen bestehen.

5. Sonstige Anästhetica.

Besonders in England hat man sich in neuester Zeit bemüht, an die Stelle des Chloroforms ein anderes, weniger gefährliches Anästheticum zu setzen, und es sind im Jahre 1867 eine Reihe darauf bezüglicher Stoffe untersucht, und zwar besonders das *Methylchlorür* und die durch Einwirkung von Chlor auf dasselbe erhaltenen Producte, das *Methylglycolchlorür* oder *Methylenbichlorid*, wie es von den darüber referirenden Aerzten meist genannt wird, und der schon von Simpson in Anwendung gezogene *Zweifach-Chlorkohlenstoff* (Perchlormethylchlorür), von den Englischen Autoren meistens als *Kohlenstofftetrachlorid* bezeichnet.

Das *Methylchlorür* C^2H^3Cl, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig (Siedepunkt —20°) soll nach Richardson (Med. Times a. Gaz. Oct. 19. Dec. 28.) in ätherischer Lösung oder in Chloroform ein treffliches Betäubungsmittel darstellen; bei Thierversuchen trat

der Schlaf sanft ein, war sehr tief und dauerte lange. Mit Methylchlorür gesättigtes Wasser wirkt schon zu 1/2 Unze berauschend, mit nicht sehr lange anhaltender Wirkung.

Das *Methylenbichlorid*, ein farbloses Liquidum, welches den Geruch des Chloroforms hat, besitzt einen viel niedrigeren Siedepunkt als das Chloroform und selbst als der Aether (30,5°) und eine geringere Dampfdichte (2,937) als das Chloroform (4,122) und eine grössere als der Aether (1,547). Diese Eigenschaften bedingen es, dass das Mittel leichter verdampft als Chloroform und dass man weniger Menge nöthig hat als beim Aether (oder Methylchlorür). Methylenbichloriddämpfe entzünden sich durch ein hineingehaltenes Licht. Das Mittel mischt sich mit Aether und Chloroform. Es darf nicht salzsäurehaltig sein, muss daher neutral reagiren und erfordert Aufbewahrung im Dunkeln. Nach den Versuchen, welche Richardson zunächst an Tauben ausführte, soll das Methylenbichlorid keine Excitation bedingen wie Chloroform und Zweifach-Chlorkohlenstoff, auch bei Wiederherstellung des Luftzutritts nicht so lange und intensiv wirken wie diese, länger und intensiver dagegen als Aether und Amylen. Bei sich selbst will Richardson keinerlei Unannehmlichkeiten von der Anwendung des Mittels bemerkt haben und bei 5 Kranken, bei denen er behufs grösserer Operationen das Mittel statt des Chloroforms anwandte, sah er durch 2 Drachmen 5—7 Minuten lang dauernden Verlust des Gefühls eintreten, welche Zeit durch weitere Quantitäten des Mittels in entsprechender Weise verlängert wurde. Die Erholung aus der Narkose soll sehr rasch eintreten (Med. T. a. Gaz. Nov. 2). Richardson lässt das Methylenbichlorid vom Tuche athmen; man braucht dabei etwas mehr wie vom Chloroform, zur Unterhaltung der Narkose dagegen weniger. Bei seinen Versuchen an Tauben will er gefunden haben, dass das Mittel viel weniger leicht zum Tode führt wie Kohlenstoffchlorid und Chloroform.

Als ein Gegner des Mittels, von welchem in Englischen Hospitälern nicht wenig Gebrauch gemacht wird, ist Prof. Nussbaum in München (Bayr. med. Intell. Bl. 47) aufgetreten; nach ihm ist das Mittel 20mal theurer, aber nicht besser und sicherer als Chloroform, reizt, wie dieses zum Husten, erzeugt — was die Englischen Beobachter läugnen — grade so gut Aufregung wie dieses, anästhesirt nicht länger und bedingt unangenehmes Erwachen und spätere Rückkehr der vollen Besinnung. Auch Uebelsein und Erbrechen kommen danach, was aber auch schon Richardson angibt, vor.

Der *Zweifach-Chlorkohlenstoff* ist besonders von Protheroe Smith und von Sansom bei Menschen versucht, und, wenn auch überall mit Glück, so stimmen doch selbst diese Empfehler des Mittels darin überein, dass er stärker einwirkt als Chloroform und zur allgemeinen Anästhesie sich nicht empfiehlt, dagegen zur Production leichterer Grade von Narkose, wie solche zur momentanen Linderung von Schmerzen oder bei den Wehen bei natürlichen Ge-

burten erzielt werden sollen, sich wohl eignet. Sansom glaubt, dass eine Mischung von 1 Th. Zweifach-Chlorkohlenstoff mit 6 Th. Chloroform als angenehmes Anästheticum sich empfehle. Da Dampfdichte und spec. Gewicht höher sind als beim Chloroform, so ist die Elimination des Stoffes auch minder leicht. Besonders ungünstig spricht sich Thomas Nunneley (Brit. med. Journ. Jun. 15) über dieses Mittel nach Versuchen an Thieren und an sich selbst aus. Die Thierversuche lehren, dass die Inhalation von 40 Tropfen ein Kaninchen und die von 60 Tr. eine Katze in 6—10 Minuten zu tödten vermag, dass die Anästhesie erst spät beginnt und die Grenze zwischen Anästhesie und Tod sehr kurz ist, und der Tod durch Einwirkung auf das Herz zu erfolgen scheint, das entweder vor oder gleichzeitig mit dem Aufhören der Respiration zu schlagen aufhört. Die Capillaren sind stark erweitert, wie ein Schnitt in das Ohr der betäubten Kaninchen beweist. Bei sich selbst fand N. die Inhalation an sich nicht unangenehm, nur anfangs die Bronchialschleimhaut etwas reizend, dagegen die Folgen (grosse Schwäche, Irregularität und Sinken des Herzschlages, Nausea, schlechter Schlaf in der folgenden Nacht) äusserst unbequem. N. stellt mit Recht das Mittel wegen seiner Gefährlichkeit hinter Chloroform, Elaylchlorür und Aethylbromür, meint aber, dass es sich, vorsichtig inhalirt, bei Relaxation der Bronchialschleimhaut verwenden lasse, da es bei ihm selbst eine chronische catarrhalische Reizung beseitigte. Oertliche Application des Mittels auf eine Hinterpfote eines Kaninchens (10 Min. lang) bewirkte beträchtliche Herabsetzung der Sensibilität, die zwar schon in einer Stunde bedeutend abnahm, aber noch nach 24 St. sich bemerklich machte, obschon sich sich Entzündung (Tumor, Hitze) eingestellt hatte, die 10 Tage dauerte und Schwund der Haare zur Folge hatte.

Ausser diesen Stoffen hat Richardson noch einige andre, weniger bedeutende untersucht; so *Aethylchlorür*, *Aethylnitrit* und *Caprylwasserstoff* (Med. Times Nov. 23. Dcb. 7. 28. British a. foreign med. chir. Rev. Bd. 79. p. 59).

Aethylchlorür bewirkt keine sehr tiefe Anästhesie, dieselbe tritt erst sehr spät ein, ausserdem geht ihr starke Excitation voraus.

Aethylnitrit ist kein eigentliches Anästheticum und wirkt analog dem früher von Richardson untersuchten Amylnitrit. Die Inhalation von mindestens 1 Gr. bedingt Kopfschmerz, Beschleunigung des Pulses und leichte Cyanose. Thiere werden durch 5 Tropfen rasch getödtet und gehen an Synkope zu Grunde.

Caprylwasserstoff steht dem Chloroform nahe und bedingt ein ziemlich langes und heftiges Excitationsstadium.

Ueber die Einwirkung der einzelnen Anästhetica auf defibrinirtes Blut hebt Richardson hervor, dass Methylchlorür, Methylenbichlorid, Chloroform und Zweifach-Chlorkohlenstoff Coagulation von defibribrinirtem Blute bedingen, und zwar die einzelnen um so mehr, je mehr Chlor sie enthalten. Ebenso wirkt Aethylchlorür auf das Blut ein, dessen Farbe dadurch sich nicht ändert. *Amylalkoholdämpfe*, *Amylwasserstoff* und *Amylen* machen das Blut

etwas dunkler, aber wirken nicht coagulirend. Ebenso verhält es sich mit dem Caprylwasserstoff.

Da nach Richardson der Siedepunkt einerseits, insofern ein hoher Siedepunkt dem Verdunsten hinderlich ist, die Dampfdichte andrerseits wesentlich für die Zweckmässigkeit oder Unzweckmässigkeit der Anwendung der einzelnen Anästhetica zu sein scheint, hat Richardson die bisher benutzten in einer Tabelle zusammengestellt, die wir hier, mit Einschaltung zweier von ihm vergessenen Stoffe, mittheilen, wobei wir nur die Fahrenheitschen Grade in solche nach Celsius umgesetzt haben, während wir die auf die Dampfdichte, die Richardson mit Beziehung auf die des Wasserstoffs (H = 1) angibt, bezügliche Columne unverändert gelassen haben.

Name	Formel	Eigenschaften	Siedepunkt [nach Celsius]	Dampfdichte (H=1)
Stickoxydul	N^2O^2	Unterhält die Verbrennung	(Gas)	22
Kohlenoxyd	C^2O^2	Brennt in Oxygen	(desgl.)	14
Kohlensäure	C^2O^4	Sistirt die Verbrennung	(desgl.)	22
Schwefelkohlenstoff	C^2S^4	Brennt in der Luft	47°	38
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, (Methylwasserstoff Sumpfgas)	C^2H^4	Brennt in der Luft	(Gas)	8
Methylalkohol	$C^2H^4O^2$	Dampf brennt in der Luft	59°	16
Methyläther	$(C^2H^3)_2O^2$	Brennt in atm. Luft	(Gas)	23
Methylchlorür	C^2H^3Cl	desgl.	(desgl.)	25,25
Methylenbichlorid	$C^2H^2Cl^2$	desgl.	30,5°	42,5
Formyltrichlorid (Chloroform)	C^2HCl^3	Löscht die Flamme aus	62°	59,75
Kohlenstofftetrachlorid	C^2Cl^4	desgl.	78°	77
Bromoform	C^4HCl^3	desgl.	82°	126
Schweres Kohlenwasserstoffgas (Elayl, Aethylen)	C^4H^4	Brennt in atm. Luft	(Gas)	14
Aethylalkohol	$C^4H^6O^2$	Dampf brennt in atm. Luft	78°	23
Aethyläther	$(C^4H^5)_2O^2$	desgl.	34°	37
Aethylchlorür	C^4H^5Cl	desgl.	11°	32,25
Aethylbichlorid (Holländische Flüssigkeit)	$C^4H^4Cl^2$	desgl.	64°	49,5
Amylalkohol (Fuselöl)	$C^{10}H^{12}O^2$	desgl.	135°	44
Amylwasserstoff	$C^{10}H^{12}$	desgl.	30°	36
Amylen	$C^{10}H^{10}$	desgl.	32°	35
Caprylwasserstoff	$C^{12}H^{14}$	desgl.	68°	43
Benzol	$C^{12}H^6$	desgl.	80°	39
Terpenthinöl	$C^{20}H^{16}$	desgl.	160°	68

6. Oxalsäure.

Zur Casuistik der Oxalsäurevergiftung bringt Beale (Lancet. Sept. 28) einen neuen Beitrag. Es erfolgte nach 1/2 Unze in selbstmörderischer Absicht genommener Oxalsäure trotz antidotarischer Behandlung der Tod einer Erwachsenen; die Symptome waren die gewöhnlichen der Säure angehörigen örtlichen (auch blutige Diarrhoe und Blutbrechen), und in der Leiche fanden sich Zeichen von Verätzung oder Entzündung in allen Theilen des Dauungscanals von der Epiglottis an, während Mund und Zunge frei waren. Die Leber war normal, ebenso das Herz, dagegen die Rindenschicht der Nieren geschwollen.

7. Essigsäure.

Eine *Vergiftung mit einem 33 Proc. Acidum aceticum* enthaltenden Liquidum, absichtlich zu 2—3 Unzen verschluckt, beschreibt Birkett (Lancet. July 27). Der Fall ist bemerkenswerth durch das plötzliche bewusstlose Hinstürzen des Kranken mit Schaum vor dem Munde, dann durch die wahrscheinlich in Folge von Glottisödem entstehende Athemnoth und schliessliche Athemlosigkeit, welcher die Eröffnung der Luftröhre (Tracheotomie) ein Ende machte. Erbrechen und Magenschmerzen zeigten sich nur an den ersten beiden Tagen, am dritten Speichelfluss; die völlige Genesung erfolgte in etwa 3—4 Wochen.

Vergiftung durch Villatesche Lösung von Heine (Virch. Arch. Bd. 41. H. 1. u. 2. p. 24). Zu der Vergiftung mit Essigsäure gehören auch 2 von Heine mitgetheilte Fälle, wo der Tod in Folge von Injection sogenannter Villatescher Lösung in Fistelgänge resultirte. Dieselbe besteht aus 30 Th. Plumb. subacet., aus ana 15 Theile Zinc. sulf. cryst. und Cupr. sulf. und aus 200 Th. Aceti Vini albi, und wird als ungemein günstig wirkend von Nélaton, Volkmann u. A. bei Caries empfohlen. Der erste Unglücksfall in Folge der Anwendung des Liquor Villati ereignete sich 1863 auf der Strassburger Klinik des Prof. Herrgott. Einem 10jährigen Knaben, der an eincr Fistel in der rechten Trochanterengegend litt, wurde, da Injectionen von Jodtinctur u. s. w. erfolglos blieben, die Villatesche Lösung eingespritzt. Obgleich nur eine sehr geringe Menge des Liquidums eingedrungen war, bekam Pat. augenblicklich heftige Schmerzen, darauf Uebelkeit und Erbrechen, auch zeigte sich intensive Blässe der Haut; der Tod trat noch an demselben Tage ein. Die Analyse der Leber und des Blutes sowie die mikroskopische Untersuchung des letzteren ergaben ein negatives Resultat. — Der zweite Fall ereignete sich unter Prof. Weber in der Klinik zu Heidelberg. Er betrifft ein 12jähriges Mädchen, dem eine Einspritzung wegen Fistelgängen nach einer Resection der Fusswurzelknochen gemacht wurde. Zuerst spritzte man 1/2 Wundspritze voll von der Lösung ein, wobei sogleich Blutung der

Granulationen, dann ungemein heftige Schmerzen, Blässe und Bleifarbe des Gesichtes, intensives Frostgefühl und Kälte der Extremitäten eintraten. Dem mehrere Stunden anhaltenden Froste folgten Hitze und später Schweisse. Nach einigen diarrhoischen Entleerungen trat ein somnolenter Zustand und darauf in der Nacht der Tod ein. — Die 11 Stunden nach dem Tode ausgeführte Section zeigte wenig Gerinnung des stark kirschfarbenen, stellenweise fast lackfarbenen Blutes; beide Ventrikel, wie auch die grösseren Venen und Arterien enthalten mässige Mengen davon. Die Lungen waren überall lufthaltig, stark ödematös und in den unteren Lappen hyperämisch, die Bronchien mit reichlichem, schleimigen Inhalt gefüllt; die Bronchialschleimhaut geschwellt, getrübt und geröthet, mit kleinen Eiterpunkten. Es fand sich amyloide Entartung der Nieren, Hyperämie der auf dem Durchschnitte fettglänzenden Leber; starke Schwellung, Hyperämie und Trübung der Intestinalschleimhaut, ansehnliche Schwellung der stellenweise markigen Follikel; in der stark durchfeuchteten Gehirnsubstanz reichlicher Blutgehalt. In den übrigen Organen nahm man ausser beträchtlicher Hyperplasie der Mesenterialdrüsen, sowie der portalen und inguinalen Lymphdrüsen nichts Besonderes wahr. Ein mikroskopisches Präparat, von dem flüssigen Blute des rechten Ventrikels hergestellt, liess bei 350facher Vergrösserung einen ziemlich grossen, deutlich hellblau gefärbten rhomboëdrischen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd auskrystallisiren. Dass diese Vergiftungen wirklich Vergiftungen mit *Essigsäure* sind, geht daraus hervor, dass bei Versuchen an Hunden nach Essigsäure-Injection in die Venen dieselben Erscheinungen und pathologischen Veränderungen, namentlich in Bezug auf das Blut hervortreten wie nach Villatescher Flüssigkeit, während, wenn die übrigen Bestandtheile der letzteren in Wasser gelöst und in das Blut injicirt werden, entsprechende Mengen derselben keine Veränderung des Befindens bedingen. Von der Anschauung, dass das in der Villateschen Lösung befindliche schwefelsaure Bleioxyd die Todesursache in der Weise darstelle, dass es in die kleinsten Gefässe gebracht, Verstopfung derselben bedinge, ergab sich als nicht haltbar, da solche Embolien, wie man sie zu nennen pflegt, einerseits zwar bei den Versuchsthieren aufgefunden wurden, aber nur in einer den Tod nicht erklärenden Ausdehnung und andererseits in den beiden obigen Vergiftungsfällen überhaupt nicht zu constatiren waren.

Heine setzte zu einer frisch aus dem Kreislauf entnommenen geringen Quantität menschlichen Blutes einen Tropfen Villatescher Lösung, wodurch es nach einer momentanen Farbenveränderung in's Weissröthliche sogleich eine dunkle, schmutzig bräunliche, zuletzt fast schwärzliche Färbung und eine schmierige Beschaffenheit annahm. Bei einem mikroskopisch untersuchten Tropfen erschienen die rothen Blutkörperchen geschrumpft, kleiner, abgeblasst und aus ihrer geldrollenartigen Anordnung gebracht. Mit aufgeschüttelter Lösung vermischt war das körnige Präcipitat von schwefelsaurem Bleioxyd in Gestalt farbloser körniger Klümp-

chen von dem Umfange 10—12 und mehr farbiger, auf einem Klumpen geballter Blutkörperchen wahrzunehmen.

Als Erscheinungen nach der Essigsäure-Injection stellten sich bei Heines Versuchen ein ungemein gesteigertes Athmungsbedürfniss, heftiger Frost mit wenigstens zeitweiliger Herabsetzung der Körperwärme, seröser Transsudationen aus dem Blute auf Schleimhautoberfläche wie in die Gewebe, sowie Verminderung der vitalen Energie aller Körperfunctionen heraus. Nach dem Tode fand sich das Blut lackfarben, die Blutkörperchen erschienen im Centrum oder über ihrer ganzen Oberfläche feinkörnig getrübt, einfach oder doppelt gekrümmt, zum Theil zu kugeligen Bläschen aufgequollen. Bei Einspritzung grösserer Dosen sah Heine ausgedehnte Gerinnung in den Gefässen eintreten. Die Blutkörperchen verhielten sich auch noch am 2. Tage nach der Vergiftung in der angegebenen Weise, auch nahm Heine darunter unter dem Mikroskope Gasbläschen wahr, welche er für Sauerstoff hält. Heine characterisirt hiernach die Einwirkung der Essigsäure auf das Blut dahin, dass dieselbe den Sauerstoff austreibt, das Hämoglobin zersetzt und den neben dem Hämatin darin enthaltenen Eiweisskörper zur Gerinnung bringt, während sie zugleich den Uebertritt des braunrothen, in Essigsäure löslichen Hämatins in das Serum bewirkt, wodurch das Blut lackfarben wird. Es ist gewiss nach diesen Untersuchungen geboten, die Anwendung der Villateschen Flüssigkeit in Zukunft zu unterlassen und überhaupt bei der Ausführung derartiger Injectionen alle Momente zu berücksichtigen, welche die Resorption der Injectionsflüssigkeiten zu verhüten im Stande sind. Mit Recht macht Heine aufmerksam auf eine Lösung von Cuprum sulfur. und Zinc. sulf. in Wasser als Ersatz der Villateschen Flüssigkeit, da diese ungiftig ist und therapeutisch nach seinen Versuchen dasselbe leistet wie die gefährliche Lösung von Villate.

8. Cyanverbindungen.

Ueber die Wirkungsweise der Cyanverbindungen, von Fel. Hoppe-Seyler (Virch. Arch. XXXVIII. 3. p. 435), C. F. Schoenbein (Ztschr. f. Biologie III. 1. p. 140) und W. Preyer (Virch. Arch. XL. H. 1. u. 2. p. 125 und Lit. Verz. N. 53)

Nach Hoppe-Seyler zerstört die *Blausäure* abweichend von allen anderen Säuren den Blutfarbstoff nicht und beeinträchtigt die Ausscheidung der Krystalle aus der Lösung der Hundeblutkörperchen in keiner Weise, doch enthalten dieselben Blausäure in chemischer Verbindung, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser und Trocknen mit der Luftpumpe, auch über 0°, nicht zerlegt wird; löst man die getrocknete hellrothe Masse in Wasser und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure, so enthält das Destillat freie Blausäure. Das mit Blausäure verbundene Hämoglobin zeigt im Spectralapparate die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins und nach Zusatz von Schwefelammonium oder

ammoniakalischer Lösung von Eisenvitriol und Weinsäure den einen des sauerstofffreien Hämoglobins.

Schoenbein fand, dass die Fähigkeit der Blutkörperchen, *Wasserstoffsuperoxyd* in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen, durch Zusatz äusserst geringer Mengen Blausäure zum Blut oder zum Wasserstoffsuperoxyd sich sehr bedeutend abschwächt. Verdünntes blausäurehaltiges Blut wird durch HO^2 sehr rasch bis zur Undurchsichtigkeit gebräunt. Eine chemische Verbindung der Blausäure mit den Blutkörperchen will Schoenbein nicht zulassen, weil blausäurehaltiges Blut die zwei Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins zeigt, nur bei stärkerem Blausäuregehalt sich höher röthet und weil nach Verdampfung der Blausäure bei Stehenlassen der Versuchsflüssigkeit diese wieder katalytisch auf HO^2 wirkt. Auch das katalytische Vermögen des Blutfaserstoffs und anderer katalytischer Substanzen wird durch Blausäure namhaft geschwächt. Wässrige Zuckerlösung mit Hefe und etwas Blausäure versetzt gährt in einer luftdicht verschlossenen Flasche ungemein langsam, an der Luft später als Zuckerlösung für sich. Auch die Keimung von Pflanzensamen wird durch Blausäure sehr verzögert und selbst zerstört. Schönbein glaubt, dass die Blausäure mit der katalytischen zugleich auch die physiologische Wirksamkeit der Blutkörperchen und damit die Respiration stark hemmt, ohne dieselben irgendwie stofflich zu verändern, wonach also der Blausäuretod als Erstickungstod aufzufassen wäre.

Die tiefe Bräunung blausäurehaltigen Blutes durch Wasserstoffsuperoxyd bezeichnet Schönbein als das empfindlichste Reagens zum Nachweis verschwindend kleiner Mengen von Cyanwasserstoffsäure im Blute. 50 Grm. defibrinirten Ochsenbluts mit 450 Grm. Wasser und 5 Mgm. wasserfreier Blausäure versetzt werden noch tief durch HO^2 gebräunt, und selbst bei Versetzung desselben mit der siebenfachen Menge Wasser ist die Färbung deutlich (also bei $1/_{800000}$ CyH). Die Reaction tritt nur am blausäurehaltigen Blute durch Zusatz von HO^2 ein, nicht aber, wenn man zuerst HO^2 und später CyH zusetzt. HO^2 für sich dem Blute zugemengt bedingt keine Verändrung im Spectrum, ebenso wenig der nachträgliche Zusatz von CyH zu mit HO^2 versetztem Blute; das durch HO^2 gebräunte CyHhaltige Blut zeigt die beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins nicht, ohne dass ein neuer Streif auftritt; die Absorption erstreckt sich vielmehr gleichmässig über das Spectralfeld, das Roth ausgenommen. Mit SO^3 gebräuntes Blut zeigt einen deutlichen Absorptionsstreifen im Roth.

Sehr genaue Mittheilungen über die *Wirkung des Cyankaliums und der Blausäure* auf das Hämoglobin macht W. Preyer. Versetzt man wässrige Oxyhämoglobinlösung von der Concentration, dass der Raum zwischen den Absorptionsstreifen ganz hell ist, mit Cyankalium, so wird beim Erwärmen zur Bluttemperatur oder bei längerem Stehenlassen der helle Raum schattig und tritt an Stelle der beiden Streifen ein breiter schlechtbegrenzter auf, dessen dunkelste Stelle dem violetten Spectrumende etwas näher steht wie die

des O freien Hämoglobins. Von einer Lösung des letzteren unterscheidet sich die hellrothe, concentrirt fast schwarze Cyankalium-Oxyhämoglobinlösung durch den bei Wasserzusatz deutlich hervortretenden gelben Schimmer, ferner dadurch, dass sie Blau stark, Violett ganz absorbirt, beim Erwärmen weder coagulirt noch Veränderungen von Farbe und Spectrum erfährt und an der Luft sich noch lang unverändert hält. Mit Blausäure versetzte Hämoglobinlösung zeigt beim Erwärmen bis 40° dieselben Eigenschaften, coagulirt aber durch weiteres Erwärmen und trübt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald. Setzt man der durch KCy veränderten Oxyhämoglobinlösung eine Spur Schwefelammonium zu, so verschwindet das breite Band und treten 2 Absorptionsstreifen, und zwar dem Violett näher als Stickoxyd- und Kohlenoxydhämoglobinstreifen auf, die sich von den Streifen des reducirten Hämatins durch ihr gleichzeitiges Auftreten, ihre weniger scharfe Contourirung, ihr Nichtverschwinden beim Kochen in alkalischer Lösung und dadurch unterscheiden, dass beim Schütteln mit Ohaltiger Luft das alte Band von D bis E (nicht der Streifen des Hämatin in alkalischer Lösung von $C^{13}/_{32}D$ bis $D^{7}/_{40}E$) hervortritt uud neuer Zusatz von Schwefelammon wieder die 2 Streifen hervorruft. Stark cyankaliumhaltige Lösung trübt sich beim Erwärmen, verdünnte wird klar. Dieselben Vorgänge im Spectrum bedingt auf einander folgender Gebrauch von Blausäure und Schwefelammon nach gelindem Erwärmen, wobei die Lösung sich trübt; führt man zu der filtrirten Lösung anhaltend O, so tritt an Stelle des von Preyer sog. *Reductionsspectrums zweiter Ordnung* wieder das breite Band. — KCy oder wässerige Blausäure, zu einer sehr wenig Schwefelammon haltenden Lösung reducirten Hämoglobins gebracht, gibt zuerst durch den mitgerissenen O der Luft die Oxyhämoglobinstreifen, dann das Band des sauerstofffreien Hämoglobins, dann bei ganz gelindem Erwärmen das Reductionsspectrum 2ter Ordnung, bei weiterem Schütteln das Band von D bis E (und bisweilen die schwach die Oxyhämoglobinstreifen im Schatten in Folge nicht vollständiger Einwirkung der CyH auf das Hämoglobin); die anfangs purpurviolette Lösung wird hellroth mit einem gelben Schimmer. — In Kohlenoxydhämoglobinlösung macht Cyankalium die Absorptionsstreifen erst beim Erwärmen bis nahe zum Sieden verschwinden und erzeugt das Band von D bis E, auf welches Schwefelammon in der angegebenen Weise wirkt; die Reductionsstreifen zweiter Ordnung verschwinden durch Schütteln mit O, welches das breite Absorptions-Band restaurirt und bei Anwendung von sehr wenig KCy und Schwefelammon auch das COSpectrum wieder hervortreten lässt. Auch mit Blausäure und Schwefelammon wird bei gelindem Erwärmen in Kohlenoxydhämoglobinlösungen das Reductionsspectrum zweiter Ordnung erhalten, auf welches O in gleicher Weise wie bei KCy einwirkt. — Luftfreie wässrige Cyankaliumlösung unter Luftabschluss mit einer Hämoglobinlösung versetzt, die durch Stehenlassen bei etwas über 0° sauerstofffrei ist, zeigt beim Erwärmen auf 40° sogleich die beiden neuen Absorptionsbänder,

dann durch Schütteln mit Luft den breiten Streifen, der durch Schwefelammon wieder in 2 Streifen verwandelt wird. — Preyer fand das Unterzinntartrat (Stokes' reducirende Lösung) in gleicher Weise wirkend, wie kleine Mengen Schwefelammon, und schliesst aus dem Complexe dieser Versuche, dass Blausäure und Cyankalium bei der Blutwärme sich sowol mit Oxyhämoglobin als mit reducirtem Hämoglobin verbinden und dass alle vier Verbindungen durch Zufuhr atmosphärischen O's nicht in Oxyhämoglobin zurückgewandelt werden. Preyer stellte das sauerstoffhaltige Cyanwasserstoffhämoglobin krystallinisch dar (durch Erwärmen einer sehr reichlich mit CyH versetzten Oxyhämoglobinlösung im Wasserbade auf etwa 30°, Filtriren und Verdunsten des Filtrats bei 15—20° im Wasserbade zur Trockne) als luftbeständige, nicht hygroskopische, mit dem Oxyhämoglobin anscheinend isomorphe, im trocknen Zustand geruchlose, bei Destilliren mit höchst verdünnter PO^5 Blausäure entwickelnde, Guajak nicht bläuende, im Spectrum wie ihre Lösungen das breite Absorptionsband zeigende intensiv rothe Krystalle, die er ihrem spectralen Verhalten nach mit Hoppe's oben erwähnten Krystallen nicht identificiren kann. Auch Vermischen der erwärmten blausauren Hämoglobinlösungen mit Alkohol und Abkühlen auf —10° gibt die Krystalle, aber nicht reichlich und neben amorpher Ausscheidung. Cyankaliumhämoglobin — wenn eine solche Verbindung existirt — erhielt Preyer nicht krystallinisch; es hat dasselbe optische Verhalten, bläut nicht Guajak, hält sich wochenlang bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung unzersetzt und fällt bei sehr niedriger Temperatur in Flocken aus.

Eine auf dies chemische Verhalten der Blausäure gestützte Theorie der Blausäurevergiftung (schleunige Verbindung mit einem grossen Theile des Hämoglobins *und* O, Vernichtung des Ozonisirungsvermögens) weist P. zurück, weil die betreffenden Verbindungen im Blute Vergifteter nicht nachweisbar sind, spricht sich aber trotzdem auf Grundlage andrer Versuche dafür aus, dass Blausäure durch Asphyxie tödtet. Daraus dass curarisirte künstlich respirirende Warmblüter nach subcutaner Injection minimaler Mengen von Blausäure sehr kurzdauernde geringe Erhöhung der Pulszahl, bei Anwendung grösserer Mengen sehr bedeutendes Sinken der Pulszahl, Schwäche und successives Seltnerwerden und secundenlanges Aussetzen der Herzcontractionen, Aufhören der Ventrikel- und einige Minuten später der Vorhofscontractionen zeigen, dass andrerseits Thiere mit vorher durchschnittenen Vagi bei künstlich unterhaltener Athmung nach grossen Dosen tetanische Krämpfe bekommen, dagegen die Herzthätigkeit nicht verlangsamt wird, so lange die Respiration von Statten geht, folgert Preyer, dass bei Blausäurevergiftung durch Vagusreiz Herzlähmung zu Stande kommen kann, fügt aber hinzu, dass hierin nicht die Todesursache bei Warmblütern zu suchen sei, indem auch nach durchschnittenen Vagi Blausäure den Tod bewirkt, aber erst nach längerer Zeit (30 Min.) oder nach viel grösseren Dosen. Es ist somit entweder eine gleichzeitige Lähmung der acceleratorischen Herznerven oder

wahrscheinlicher, weil gar keine Verlangsamung nach Vagusdurchschneidung auftritt, die Aufhebung der Respiration Ursache der Herzlähmung. Das dunkle Blut der vergifteten Warmblüter, mit dem Venen, rechtes Herz, Milz und Leber überfüllt sind, riecht nicht immer nach Blausäure und zeigt in der Mehrzahl der Fälle (bei Vergiftung mit kleinen Mengen Blausäure) nur den Absorptionsstreifen den Ofreien Hämoglobins, nur zuweilen (und zwar bei Injection sehr grosser Mengen unter die Haut oder in das Blut) schwach die Oxyhämoglobinstreifen, die bei Schütteln mit Luft in dem heller roth sich färbenden Blute sich zeigen, das durch reducirende Agentien purpurn und dichroitisch wird und das Reductionsband zeigt. — Bei Fröschen fand P., dass Blausäure Beschleunigung der Respiration bewirkt, in grossen Dosen nach wenigen Minuten Athemnoth, die sich immer steigert, Prominenz der Bulbi und Asphyxie; das Herz schlägt oft noch 2—3 Stunden unregelmässig weiter und cessirt erst bei schon eingetretener Reflexlosigkeit und Unerregbarkeit der motorischen Nerven. Am blossgelegten Herzen sieht man bald Abnahme der Schlagzahl, Schwächerwerden und Unregelmässigkeit und nach ca. 1½ Stunden Stillstehen in der Diastole; das ziemlich hellrothe Blut zeigt die Oxyhämoglobinstreifen und auf Zusatz von Reducentien den Stokes'schen Streifen. Die hellrothe Färbung des Froschblutes beruht nach P. auf noch reichem Sauerstoffgehalte (die bedeutend hellere zu Anfang der Cyankaliumvergiftung auf den Kali) und geht bei Vergiftung mit KCy oder CyH nach 24 Stunden ins Dunkle über. (Mit O gesättigtes defibrinirtes Blut mit viel trocknem KCyPulver versetzt wird heller, und zwar noch heller als bei Zusatz von KCl, dunkelt wie letzteres beim Erwärmen auf 40 Grade, während unverändertes Blut roth bleibt, und wird, dann 24 Stunden stehn gelassen, schwarz, wobei es das Cyankaliumhämoglobinspectrum liefert; mit viel CyH versetztes Blut wird etwas dunkler als mit gleichviel Wasser versetztes Blut und ist nach 24 Stunden heller als Chlorkaliumblut, dunkler als das gewässerte, viel dunkler als gleich altes unvermischtes und viel heller als Cyankaliumblut von 24 Stunden.)

Ob die Lähmung der respiratorischen Centralorgane, wie sie Preyer's Versuche ergaben, durch die Blausäure als solche oder durch deren Verbindung mit Hämoglobin bedingt wird, hält P. durch das Resultat seines in der Weise angestellten Versuches, dass er wässrige Lösung von krystallinischem Cyanwasserstoffhämoglobin Meerschweinchen und Fröschen injicirte, wonach die Erscheinungen der Blausäurevergiftung eintraten, nicht entschieden, da leicht eine Zersetzung im Körper eintreten kann; vielmehr glaubt er die Blausäure als solche wirksam ansehen zu müssen, weil bei Injection des Blausäurehämoglobins die Symptome später eintreten und die Thiere nach CyH riechen (was die Verbindung an sich nicht thut).

Weitere Versuche lehren, dass, was man übrigens schon durch Pereira weiss, künstliche Respiration im Stande ist, mit Blau-

säure stark vergiftete Thiere zu retten, so lange das Herz noch schlägt, bei Dosen, die sonst unfehlbar den Tod zur Folge gehabt hätten. Preyer empfiehlt, die Luft vorher zu wärmen, weil bei kalten Tagen oft nur Erholung bis zu einem bestimmten Grade und dann Absterben erfolgt. Nur bei einer leichten Vergiftung beim Meerschweinchen constatirte P. spontane Genesung.

In seiner besonderen Schrift gibt Preyer noch eine Notiz über die Einwirkung des Cyankaliums auf Hämatin. Eine ammoniakalische Lösung desselben gibt mit CyK behandelt das nämliche Spectrum wie Oxyhämoglobinlösung und es entstehn durch Zusatz von etwas Schwefelammonium die nämlichen Absorptionsbänder wie aus mit Cyankalium versetzten Oxyhämoglobinlösungen, nicht die Streifen des reducirten Hämatins. Bei Verdünnungen, welche die cyankaliumhaltige Hämatinlösung noch stark gefärbt erscheinen lassen, tritt der breite Absorptionsstreifen zurück.

Ferner enthält diese Schrift ein genaues Studium der Erscheinungen der Athmung und der Herzbewegungen bei Blausäurevergiftung, woraus sich ergibt, dass in allen Stadien derselben eine Wirkung des Giftes sich ausspricht auf die Endigungen des N. vagus in der Lunge, ferner auf die Vagusendigungen im Herzen, und schliesslich auf das respiratorische Centralorgan, dessen Thätigkeit sie so verändert, dass die Athemzüge äusserst selten werden. Es erscheint nun hiernach und nach den weiter unten auszuführenden Versuchen von Bezold und Bloebaum (cf. Solaneae) das *Atropin* als direct antagonistisch wirkend, weshalb Preyer denn auch diese Substanz als Antidot versucht hat. Kaninchen, denen zuerst 1 Mgm. schwefelsauren Atropins oder mehr, und dann eine tödtliche Dosis Blausäure unter die Haut gespritzt wurde, starben niemals, und auch Blausäure tödtet nicht, wenn einige Zeit nach Application einer sonst mit Sicherheit tödtlichen Dosis, falls nur die Vergiftung noch nicht zu weit fortgeschritten ist, Atropin eingespritzt wird.

Unter den *Vergiftungen mit Cyankalium und Blausäure*, von denen zwei im Pharmaceutical Journ. and Transactions. August 2. p. 97 berichtet wurden, glauben wir nur einige von Maschka (Prager Vierteljahrsschr. Bd. 96. p. 19) beschriebene hervorheben zu müssen. In einem Falle war das Gift in Lösung genommen, worauf der Tod nach einer Stunde ohne Convulsionen erfolgte. Der Bittermandelgeruch war im Hirn, Lungen und Magen wahrnehmbar, die Magenschleimhaut gleichmässig hellroth, an den vorspringenden Falten dunkelroth, das Blut erschien flüssig kirschroth. Im zweiten Falle handelte es sich um Selbstmord eines Photographen, der todt und neben ihm concentrirte Cyankaliumlösung gefunden wurde. Auch hier war deutlicher Bittermandelgeruch in Hirn, Lungen, Magen zu bemerken; es fanden sich Ekchymosen an der Lungenoberfläche, die Schleimhaut des Magens erschien hochgradig geschwellt, geröthet, an den vorstehenden Falten dunkelroth, leicht ablösbar, stellenweise blutig suffundirt, und im Duodenum fand eine ähnliche Blutunterlaufung statt.

9. Sulfocyanverbindungen.

Dubreuil und Legros (Comptes rend. T. LXIV. 24. p. 1256) behaupten, gestützt auf Versuche, dass, wenn man diese Substanz subcutan applicirt, sie local Paralyse der Muskeln hervorbringt, welche sich dann auf elektrischen Reiz nicht mehr zusammenziehen. Sie stellen in Abrede, dass dabei, wie Olivier und Bergeron behaupten, rapide Körnchendegeration eintrete. Später sahen sie tonische Krämpfe mit klonischen untermischt danach auftreten, unter welchen der Tod erfolgt. Solche Convulsionen, welche Dubreuil und Legros auch dann wahrnahmen, wenn sie das Gift direct auf das Gehirn brachten, zeigten sich auch, jedoch nach vorausgängiger allgemeiner Lähmung, bei Application grosser Dosen in den Magen. Wegen dieser tetanusähnlichen Krämpfe, welche das Gift hervorbringt, glauben die Verf., dass dasselbe sich in keiner Weise als Gegengift bei Strychninvergiftungen qualificire.

10. Nitroglycerin.

Zur Toxicologie und zum gerichtlich-chemischen Nachweise des Nitroglycerins von Th. Husemann (Deutsche Klinik 18, 19), Honert (Deutsche Klinik 9), Werber (Deutsche Klinik 40) und C. Nyström (Upsala Läkareförenings Förhandlingar Bd. II. p. 232).

Th. Husemann theilt ein von ihm abgegebenes Superarbitrium über einen Giftmordsversuch durch Sprengöl mit, welchen ein Bergmann an seinem Stiefsohn in der Weise verübte, dass er eine später zu 9 Scrupel bestimmte Quantität in die Schnapsflasche desselben brachte. Obschon der Patient nur einen Schluck zu sich nahm, weil ihm der auffallend süsse Geschmack des Branntweins Verdacht erregte, so stellte sich doch stundenlanges Brennen im Halse, Würgen, Wühlen im Leibe und ein mehrere Tage lang anhaltender Kopfschmerz ein, welches letztere Phänomen auch bei mehreren Personen, u. A. bei dem später mit der gerichtlich-chemischen Analyse betrauten Apotheker Drechsler in Zellerfeld nach dem Probiren zu Tage trat. Das Superarbitrium weist nach, dass das Nitroglycerin ein Gift ist, welches unter Umständen den Tod zur Folge haben kann, dass die im vorliegenden Falle gebrauchte Dosis höchst wahrscheinlich als tödtliche anzusehen ist, und dass die Erscheinungen bei dem Vergifteten derartige sind, dass sie weder auf eine andere Krankheit noch auf eine andere Vergiftung, sondern einzig und allein auf Nitroglycerinvergiftung zu beziehen sind. In den dem Gutachten angefügten Anmerkungen weist Th. Husemann darauf hin, dass die Angaben über die Ungiftigkeit des Nitroglycerins von Eulenberg u. A. sich auf drei Punkte zurückführen lassen: 1) auf die Anwendung zu kleiner Dosen bei den Thierexperimenten, da das Gift auf Menschen erheblich stärker wirkt als auf Kaninchen; 2) auf den Umstand, dass einzelne Personen und Thiere von dem Gifte nicht afficirt werden (eine Immunität besitzen); 3) auf das wahrscheinliche Vor-

handensein verschiedener Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin, gemäss den Elementaranalysen von Williamson und de Vry (Dinitroglycerin und Trinitroglycerin), welche vielleicht verschiedene Grade der Giftigkeit besitzen. Für den Apotheker möchten in dieser Mittheilung am interessantesten die Notizen über die Art und Weise sein, in welcher das in der Schnapsflasche zu Boden gesunkene Sprengöl als solches constatirt wurde. Es geschah dies: 1) durch die Löslichkeitsverhältnisse (Löslichkeit in absolutem Alkohol, Aether und Methylalkohol, Unlöslichkeit in Wasser und in Alkohol von 88—99 Proc., Ausscheiden aus den Lösungen durch Wasserzusatz); 2) die physikalischen Eigenschaften, wobei auch der Kopfschmerzen nach dem Probiren Erwähnung gethan wird; 3) die Verpuffung beim Erhitzen im Platinlöffel und durch Schlag; 4) durch vergleichende toxicologische Versuche mit der in der betreffenden Schnapsflasche enthaltenen Substanz und Nitroglycerin, welches zum Sprengen dient, wobei sich ergab, dass 20 Tropfen beider ein Kaninchen zu tödten vermochten; 5) durch Kochen mit Kali, wodurch es gelang, Salpetercrystalle zu erhalten. Der später mit weiterer Verfolgung der chemischen Expertise betraute Gerichtschemiker des Göttinger Obergerichtes Prof. L. von Uslar lieferte noch einen 6. Beweis der Identität mit Nitroglycerin durch Darstellung von Glycerin vermittelst längerem Behandeln des Untersuchungsobjectes mit wässriger Jodwasserstoffsäure. Dass übrigens dem Nitroglycerin eine nicht unerhebliche Giftigkeit innewohnt, zeigt eine Beobachtung von Honert in Balve, wo ein Eisenbahnarbeiter zur Beseitigung von Furunculosis einige Tropfen Nitroglycerin mit Sprengpulver genommen hatte, worauf sogleich Uebelkeit, öfteres Erbrechen, ungemein heftige Kopfschmerzen, sowie mehrfache Anfälle von Bewusstlosigkeit eintraten, von grosser Aufregung, vorzüglich im Gefässsystem und reichlichen Schweissen gefolgt. Schliesslich zeigte sich vollkommene Lähmung der Muskeln der Extremitäten, unvollständige Paralyse der Gesichts-, Augen- und Kaumuskeln. Honert fand die Herzschläge und Zwerchfellbewegungen stark verlangsamt, die Respiration röchelnd, die Extremitäten kühl. Der Stuhlgang erfolgte langsam nach irritirenden Clysmata. Der Zustand des Kranken besserte sich ziemlich schnell, der Puls kam nach 20 Stunden wieder auf 70 Schläge, und die Lähmung verschwand, doch musste der Patient wegen eines gastrischen Catarrhs noch mehrere Tage das Bett hüten.

Wenn schon im vorjährigen Berichte ein Todesfall durch Nitroglycerin mitgetheilt wurde, so erhalten wir in diesem Jahre aus Schweden durch Nyström Nachricht von 3 Todesfällen dieser Art, sämmtlich durch Unvorsichtigkeit herbeigeführt, indem die Betreffenden käufliches Sprengöl statt Bier oder Schnaps verschluckten. Die Dosis war in allen Fällen sehr gross und betrug mehrere schwedische Ort. In einem Falle erfolgte der Tod in 6 Stunden in comatösem Zustande, während dessen der Kranke durch häufige Bewegungen nach dem Kopfe das Vorhandensein heftiger Kopfschmerzen andeutete; auch hier war starke Athemnoth zuge-

gen und vor dem Eintritte des Coma bestanden Delirien. Interessant ist dieser Fall, weil sich im Leichnam sehr bedeutende Erscheinungen von Entzündung im Magen und Darmkanal fanden, welche ohne Zweifel mit der Vergiftung im Zusammenhang standen. In Schweden, wo das Nitroglycerin ja in so grossen Massen angefertigt und verwerthet wird, ist das Vorkommen solcher Todesfälle ebenso wenig auffallend wie das häufigere Auftreten leichterer Vergiftungen durch Sprengöl. Letztere finden sich besonders bei den Eisenbahnarbeitern in Folge der (von Werber u. A.) bereits constatirten Resorption des Giftes von der unverletzten Haut aus und bestehen meist nur in Kopfschmerzen und Uebelkeit. Auch die beim Sprengen mit Nitroglycerin in Minen auftretenden Gase können giftig wirken, doch sind sie von den Sprengarbeitern nicht so gefürchtet wie die Schiesspulvergase, weil sie weniger Athembeschwerden verursachen. Die bekannte Thatsache, dass selbst die kleinsten Gaben von Nitroglycerin heftige Kopfschmerzen hervorrufen können, hat Nyström an sich selbst Gelegenheit zu beachten gehabt.

Ueber den Nachweis des Giftes in medico-legalen Fällen haben besonders Nyström und Werber nicht unwerthvolle Mittheilungen gemacht. Schon in dem oben erwähnten Aufsatze von Th. Husemann findet sich die Angabe, dass bei grösseren Quantitäten des Giftes sich dasselbe in Form einer abgesonderten Lage häufig abscheidet und dann als solches an seinen physikalischen und chemischeu Eigenschaften, besonders aber durch seine Explosionsfähigkeit ohne Weiteres erkannt werden kann. Auch gibt Th. Husemann an, dass man, wo eine solche mechanische Abscheidung nicht möglich sei, das Gift mit Aether oder Methylalkohol extrahiren und durch Wasserzusatz fällen könne. Die Nachweisung des Giftes vermittelst des Extractionsverfahrens durch Aether gelang auch in einem der schwedischen Todesfälle, wo freilich 12 schwedische Ort Nitroglycerin getrunken waren. Auch führte dasselbe in den meisten Versuchen, welche Nyström anstellte, zur Reindarstellung des Giftes. Nur, wo viel Fett zugegen ist, das ja ebenfalls durch Aether extrahirt wird, erhält man nach Nyström oft ein so unreines Nitroglycerin, dass die physikalischen Eigenschaften desselben nicht deutlich hervortreten. Man muss dann nach N. den nach Verdunstung des Aethers bleibenden Rückstand in Methylalkohol lösen, hierauf filtriren, wobei das Fett auf dem Filter bleibt und aus der filtrirten Lösung den Methylalkohol verjagen, um das Nitroglycerin vollständig rein zu erhalten. N. erhielt bessere Resultate bei Abdestilliren des Methylalkohols als bei Fällen mit Wasser, da häufig bei sehr kleinen Mengen durch die letztere Methode nur eine Trübung, keine Fällung eintritt. Gegen die Anwendung des Aethers überhaupt in einzelnen Fällen ist vielleicht die von N. erwähnte Thatsache anzuführen, dass aus Mischungen von Nitroglycerin und Milch nach dem Schütteln mit Aether eine gehörige Abscheidung des letzteren mit Schwierigkeiten verbunden ist. Im Uebrigen erscheint der Aether als ein treff-

liches Extractionsmittel, mittelst dessen es sogar gelingt, geringe in Wasser gelöste Mengen auszuziehen. Man könnte in den fraglichen Fällen statt des Aethers das Chloroform anwenden, dessen sich neben dem Aether Werber in seinen auf das Nitroglycerin bezüglichen Versuchen, bediente. Es gelang ihm vermittelst dieser Stoffe aus dem Mageninhalte von Kaninchen, Fröschen und Hunden, die er mit geringen Quantitäten Nitroglycerin vergiftet hatte, dieses auszuziehen, doch konnte er das Gift nicht aus Leber, Harn und Blut darstellen. Selbst eine sehr vorgeschrittene Fäulniss hinderte die Auffindung der toxischen Substanz nicht. Aus 6 Unzen Milchkaffee, denen W. einen Scrupel Nitroglycerin zugesetzt hatte, erhielt er durch zweimalige Extraction mit Chloroform 15 Gran in reinem Zustande wieder, während der Rest im Wasser und dem im Kaffee zurückgehaltenen Chloroform gelöst blieb. In Bezug auf die Constatirung des Nitroglycerins als solches wird von N. und W., abgesehen von der Explosionsfähigkeit und dem besonders von N. betonten giftigen Verhalten äusserst kleiner Dosen bei Fröschen auf Reactionen hingewiesen, welche das Nitroglycerin mit verschiedenen salpetersauren Verbindungen theilt. N. constatirte, dass das Nitroglycerin die bekannten Reactionen der salpetersauren Salze mit Indigolösung und Eisenvitriol gibt und hält diese in einem Vergiftungsfalle für beweiskräftig, sobald das Vorhandensein von anderen salpetersauren Verbindungen ausgeschlossen ist. Empfindlicher sind die beiden Reactionen, welche W. benutzt, und welche die Existenz des Giftes noch bei $^1/_{1000}$ Gran darthun, wenn die Salpetersäure zuvor aus dem Nitroglycerin freigemacht wurde. Bringt man die sogenannteu Nitrokörper (Pyroxylin, Nitromannit, Nitroglycerin) mit Anilin und Schwefelsäure zusammen, so bildet sich eine purpurrothe Färbung, welche bei Verdünnen mit Wasser sofort in dunkelgrün übergeht. Bei erheblichen Quantitäten Nitroglycerin findet ein schwaches Verpuffen statt und unter starker Erhitzung und Ausstossen weisser, nach Anilin riechender Dämpfe, wird die Masse schwarzroth, ja sogar ganz verkohlt. Von der schwach rosigen Farbe, die manche Anilinsalze beim Stehen an der Luft annehmen, unterscheidet sich die Reaction durch den plötzlichen Eintritt der Farbe und den Uebergang in Grün beim Verdünnen mit Wasser. Zur Anstellung dieser Reaction gibt W. zwei Methoden an: 1) Es wird etwas von der ätherischen Lösung auf ein Uhrglas gebracht und damit durch Umrühren mit einem Glasstabe 2—3 Tropfen Anilin gemischt, dann auf dem Wasserbade abgedampft, bis sich die hellen, ölartigen Streifen des Anilins zeigen, und nun ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Oder es wird 2) die Lösung allein abgedampft, worauf das Nitroglycerin in ölartigen Tropfen zurückbleibt, dieses mit Anilin vermischt und dann die Schwefelsäure hinzugefügt. Das zweite Verfahren gewährt den Vortheil, dass sich das Gift dabei in Substanz zeigt. Als zweite Reaction benutzt W. die hochrothe Färbung, welche Brucin durch Salpetersäure erfährt, man nimmt dann statt

des Anilins, einige kleine Crystalle von Brucin und behandelt nun in analoger Weise mit Schwefelsäure.

Wie Nyström hat auch Werber Rücksicht auf andere Verbindungen genommen, welche die gleichen Reactionen ergeben, und welche zur Constatirung einer Nitroglycerinvergiftung ausgeschlossen sein müssen. Ausser der Salpetersäure, den salpetersauren Salzen (Kali- und Natronsalpeter, Magisterium Bismuthi, Strychninum nitricum) weist er vorzugsweise auf Spiritus Nitri dulcis hin, das in Folge ärztlicher Verordnung sich möglicher Weise im Mageninhalte finden könnte. Dieses Mittel, in Aether, Chloroform u. s. w. löslich, wird bei grösseren Mengen durch seinen Geruch erkannt und durch Kochen vollständig verjagt. Auch fand W., dass Lösungen von Salpetersäure und Spiritus Nitri dulcis in Wasser, mit Kali carb. q. sat. versetzt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, an diesen keine Spur von Salpetersäure mehr abgaben, während ähnliche Mischungen, mit etwas Nitroglycerin versetzt, mit Kali carb. gesättigt und mehrmals ausgekocht, die Reactionen auf's Deutlichste darboten. Beim Vorhandensein von Salpetersäure würde das ätherische Extract des Mageninhaltes sauer reagiren und mit Brucin die characteristische Farbenreaction ohne Zusatz von Schwefelsäure geben. Man müsste in einem solchen Falle die freie Säure mit kohlensaurem Kali, aber Baryt durch Digeriren mit Bleioxyd sättigen, wodurch in Aether unlösliche Verbindungen entstehen, die, wenn sich Spuren davon in sehr wasserhaltigem Aether oder Chloroform lösen würden, doch beim Verdampfen alsbald als feste krystallinische Körper zu erkennen und durch Waschen mit kaltem Wasser vom Nitroglycerin leicht trennbar sein würden. Salpetersaure Salze sind in Aether unlöslich und würden bei Anwendung dieses Auszugsmittels nicht in Frage kommen. Salpetersaures Strychnin ist leicht durch seine bekannten Reactionen, namentlich die Farbenreactionen zu erkennen. Um sich übrigens vor allen Einwänden zu schützen, sättigt W. den Mageninhalt mit Kali carb. oder Plumbum oxydat., erhitzt zum Kochen und digerirt dann mit Aether oder Chloroform, hierauf prüft er zuerst die Lösung nach der ersten Methode auf das Vorhandensein von Nitroglycerin überhaupt, um, wenn dieses anwesend ist, dann nach der zweiten Weise das Gift in Tropfenform darzustellen und mit den obigen Reagentien zu untersuchen.

In Bezug auf die Explosionsfähigkeit macht Nyström darauf aufmerksam, dass das Phaenomen des Verpuffens bei minimalen Quantitäten des Nitroglycerins mittelst des Hammers oder beim Erhitzen auf dem Platinblech oft nicht erhalten wird und räth deshalb zur Anwendung eines Capillarröhrchens von Glas, durch welches man die kleinsten Mengen Nitroglycerin aufzunehmen im Stande ist. Bringt man die Stelle des Haarröhrchens, wo der aufgenommene Tropfen sich angesammelt hat, in eine Gasflamme, so erfolgt augenblickliche Explosion oder doch eine höchst intensive Feuererscheinung. Werber gibt an, dass das Verpuffen noch bei 1/6 Gran Nitroglycerin zu constatiren ist, wenn man die einzelnen

Tröpfchen mit ganz wenig gepulvertem chlorsaurem Kali zusammenbringt und Schwefelsäure hinzufügt. Diese Art, das Nitroglycerin explodiren zu machen, unterliegt in forensischen Fällen Bedenken, da auch andere Körper, wie Alkohol, Oel u. s. w. dasselbe Phänomen darbieten, und scheint deshalb die Methode von N. empfehlenswerther zu sein.

Dass bei den physiologischen Versuchen zum Nachweise des Nitroglycerins wegen der Aehnlichkeit der Symptome Verwechselung mit Strychnin nicht unmöglich ist, wird von N. hervorgehoben.

13. Nitrobenzin.

Toxicologie, von Kreuser (Würtemberg. med. Correspondenz-Blatt Bd. XXXVII. No. 26). An die im vorigjährigen Berichte mitgetheilten Fälle von Nitrobenzinvergiftung schliesst sich ein neuerdings von Kreuser beobachteter an, wo ein 24jähriger kräftiger Fabrikarbeiter zufällig ein nicht ermitteltes Quantum künstliches Bittermandelöl in den Mund bekommen und verschluckt hatte. Erst 2 Stunden nach der Vergiftung stellte sich Kopfweh, Schwindel und Uebelsein ein; die Sprache wurde lallend, das Gesicht blass und bläulich, worauf er bewusstlos und von heftigen convulsivischen Zuckungen ergriffen zu Boden fiel. Brechmittel und Essig-Klystiere wurden ohne Erfolg angewandt. Bei der Aufnahme in's Hospital waren die Lippen cyanotisch gefärbt, der Blick stier und gebrochen, die Pupillen erweitert, Rumpf und Extremitäten in convulsivischer Jactation, Athembewegungen tief, aber beschleunigt; dann und wann stiess der Patient brüllende Töne aus; der Puls erschien klein, fast unfühlbar. Die Excremente, namentlich aber auch Haut- und Lungenausdünstung boten einen intensiven Bittermandelgeruch dar. Es wurde abwechselnd Mineralsäure und schwarzer Kaffee verabreicht. Am 2. Tage erfolgte unter opisthotonischen Krämpfen der Tod.

Die 40 Stunden darauf gemachte Section zeigte stark ausgesprochene Leichenstarre der Extremitäten und bedeutende Leichenhypostase. Der specifische Bittermandelgeruch war auf's deutlichste überall wahrnehmbar. Am Gehirn selbst keine Abnormität, doch erschienen die Venen der Gehirnhäute mässig mit dunkelflüssigem, nur spurenweise geronnenem Blute gefüllt, Die Bronchialschleimhaut enthielt bei schwacher Imbibitionsröthe kein flüssiges Secret. In den Pulmonalgefässen war nur weniges lockeres, dunkelrothes Gerinnsel. Zahlreiche Ecchymosen zeigten sich unter dem serösen Ueberzuge der Herzoberfläche; die Herzmuskulatur erschien fahlgelblich gefärbt, das Herz und besonders dessen rechthälftige Cavitäten durch Ueberfüllung mit dunkelrothem breiartigem Gerinnsel stark ausgedehnt. Das Aeussere der Leber wie auch der Durchschnitt auffallend gefärbt mit sehr deutlich ausgesprochener Läppchenzeichnung, in ihren Gefässen ebenfalls dunkelrothe flüssige Blutmassen enthaltend. Eine etwa 2" lange dunkelrothe injicirte Schleimhautfläche unmittelbar oberhalb der Cardia im Oe-

sophagus; die Magenschleimhaut mit Ausnahme einiger kleineren Ecchymosen wie im weiteren tractus intestinor. normal; Nieren gesund, aber gelblich blass, die Harnblase mit dunklem Urin gefüllt.

14. Carbolsäure.

Zur Toxicologie und Pharmacologie der Carbolsäure von Woldemar Hoffmann (Literaturverzeichniss No. 52) und W. Buchholz (Literaturverzeichniss No. 53). Hoffmann gibt eine vergleichende Untersuchung über die Wirkung der Carbolsäure und des Camphors bei Thieren. 5% Carbolsäurelösung tödtet Frösche schon zu 0,03 Grm., Katzen von 1600—3460 Grm. Körpergewicht zu 1/4—1/2 Grm.; bei Kaninchen ist die letale Dosis der 5% Carbolsäure 1/5 Grm., bei grösseren Hunden 3 Grm., bei Hühnern 4/5 Grm. Die wesentlichen Erscheinungen sind Speichelfluss und allgemeine Krämpfe, wobei zuerst eine Steigerung der Temperatur, des Pulses und der Respiration eintritt; nach einiger Zeit ist das Verhalten der beiden letzteren wechselnd, die erstere aber nimmt bis kurz vor dem Tode ab; das ist insbesondere der Fall bei Katzen (um 0,6—4°), wo sie fast immer am 2. oder 3. Tage am geringsten ist, bei Hunden noch einige Zeit hindurch nach dem Erlöschen der Respiration fortdauert, bei Fröschen noch stundenlang, auch die Muskeln bleiben reizbar. Das meistens dunkle Blut ist nicht coagulirt, Muskeln und Organe riechen nicht nach Kreosot. Der Darm zeigt bei grösseren Gaben eine ungleichmässige Injection, bei sehr grossen eine bedeutende Hyperämie und Entzündung. Die Blasenschleimhaut ist bei grösseren Dosen hyperämisch. Die nicht tödtlich vergifteten Thiere erholen sich erst allmälig, meistens am 2. oder 3. Tage. In dem dunkel schwarzbraunen Urine, welcher ein sehr hohes specifisches Gewicht zeigte, fand der Verf. Eiweiss und Gallensäuren. Durch verdünnte Lösung werden Blutkörperchen nicht sonderlich verändert. Camphor bringt nur in grösseren Gaben eine letale Wirkung hervor, in geringeren dagegen wird die Wirkung nicht über 24 Stunden verspürt, doch bemerkt man dabei Abnahme der Respiration und des Pulses, schon sehr bald rasches Sinken der Temperatur; der Athem riecht deutlich nach Camphor. Die Aufregung und Unruhe der Thiere ist viel grösser als bei Vergiftung durch Carbolsäure, die Krämpfe sind heftiger, der Urin ist heller, enthält weniger Eiweiss und nicht deutlich Gallensäure; die Reconvalescenz erfolgt schneller. Ueber die Elimination der Carbolsäure bemerkt Hoffmann, dass dieselbe nicht immer durch die Lungen ausgeschieden werde, da der Athem nie deutlich nach Carbolsäure riecht, wenn das Gift nicht im Maule des Thieres zurückblieb, dass Niesen nicht oft, Husten niemals, Röthung der Membrana Schneideri nur selten vorkommt. Die Carbolsäure konnte auch bei grossen Gaben in einem Destillate des mit Schwefelsäure versetzten Urins mit Silberoxyd, Eisenchlorid und Fichtenspan nicht nachgewiesen werden, weshalb Hoffmann Zersetzung derselben im Organismus vermuthet. Schliess-

lich gibt H. an, dass Curare die von Carbolsäure verursachten Krämpfe weder aufhebt noch eine Steigerung derselben bedingt.

Die wie die Arbeit von W. Hoffmann unter Buchheim's Leitung unternommene Studie von Buchholtz constatirt die Einwirkung der Carbolsäure auf eine Reihe von Gährungsprocessen und sog. Fermentwirkungen, insbesondre der Zucker- und Milchgährung, aber auch der Wirkungen von Ptyalin auf Amylum, von Diastase auf Stärkemehl, von Emulsin auf Amygdalin und von Myrosin auf Myronsäure. Alle diese Processe werden verlangsamt resp. sistirt, die Wirkung der sogenannten chemischen Fermente allerdings erst durch grössere Mengen und insonderheit durch nicht verdünnte Carbolsäure. Zuckergährung wird niemals sofort, sondern stets erst nach einiger Zeit und nachdem schon gewisse Mengen von Kohlensäure gebildet sind, völlig aufgehoben. Wird die Carbolsäure eine Zeit lang vorher den Hefezellen zugesetzt, ehe diese zu der Zuckerlösung kommen, so ist die Sistirung am raschesten; wird die Carbolsäure zu schon gährender Lösung gesetzt, am langsamsten. Es findet durch Contact mit Carbolsäure Formveränderung der Hefepilze statt, die bei Anwendung einer 5% Lösung momentan eintritt und der durch verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure bewirkten ähnlich ist, die Zellen werden kleiner, werden oft doppelt contourirt, der Kern deutlicher und die so veränderten Zellen setzen Zuckerlösung höchst langsam in Gährung, und es entstehen dabei längliche stäbchenförmige Gebilde, die sich nicht ausbilden, wenn die betreffende veränderte Hefe unter Wasser aufbewahrt wird. In Hinsicht der Hefegährung wirkt Sublimat intensiver, Cuprum sulfuricum, Calcaria hypochlorosa und Chromsäure gleich stark, essigsaure Thonerde, Manganchlorür und arsenige Säure minder stark. 1 Th. Phenylsäure zu 600 Th. Milch zugesetzt schiebt die Milchgährung nicht hinaus, 1 Th. zu 370—300 verzögert die Gährung um 2 Tage, 1 Th. zu 265 hebt sie ganz auf, und erst ganz spät tritt ein schwacher talgähnlicher Geruch auf, während die Milch Wochen lang flüssig bleibt. Dass die im vorigen Jahresberichte erwähnten v. Hessling'schen Pilze mit der Milchsäuregährung nicht in Beziehung stehen, folgert Bucholtz daraus, dass sie bei der durch Zusatz von $1/_{300}$ Phenylsäure verzögerten Milchsäuregährung ganz fehlen, wird nur $1/_{600}$ zugesetzt, so kommen sie zur Entwicklung.

b) Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreiches.

1. Fungi.

Th. Husemann hat eine Bearbeitung der von der Academie der Medicin gekrönten Schrift von E. Boudier über essbare und giftige Pilze (Lit. Verz. N. 57) publicirt, aus der wir, indem wir

unsre Leser auf das interessante Original selbst verweisen, nur einzelne Punkte hervorheben wollen.

Boudier und Th. Husemann sprechen sich beide gegen die Zulässigkeit allgemeiner Kriterien der Giftigkeit oder Essbarkeit der einzelnen Pilzarten aus und weisen nach, dass durch die Anwendung erstrer Gefahren sehr bedenklicher Art erwachsen können. Während Boudier besonders die Prüfung durch einen Sachverständigen befürwortet, glaubt Husemann, dass die Kenntniss der sehr leichten botanischen Charactere der Pilzgattungen *Agaricus*, *Boletus*, *Hydnum*, *Clavaria* u. s. w., mit einigen Merkmalen der Farbe (Blauwerden beim Zerbrechen giftiger Boleten, Rosafarbe der Lamellen bei Agaricus campestris) ausreichend sind, um eine grosse Zahl essbarer Pilze ohne Gefahren sammeln zu können.

Boudier weist nach, dass der Fliegenpilz in Russland nicht gegessen wird, und dass er, da wo ein Verkauf desselben auf den Märkten stattfindet, nur zum Zwecke der Vertilgung von Fliegen u. s. w. dient. Daran, dass der Fliegenschwamm auf einzelne Personen nicht giftig wirkt, glaubt B. die Bereitungsweise vorzugsweise schuldig, wobei er darauf hinweist, dass das durch Eindampfen des Saftes von Fliegenschwämmen erhaltene Extract auf Thiere nicht giftig wirkt, während das durch Eindampfen einer filtrirten Abkochung gewonnene stets tödtet. In Bezug auf den Einfluss des Bodens hat Boudier constatirt, dass die anorganischen Bestandtheile sich ändern und auf thonigem Boden die Thonerde den Kalk theilweise ersetzen kann. Trocknen zerstört das Gift von Amanita bulbosa nicht, dagegen nimmt die Schärfe der scharfen Russulae und Lactarii dadurch ab.

Th. Husemann macht in Hinsicht auf das Giftigwerden der Morcheln und Lorcheln durch Stehenlassen an der Luft oder bei regnerischem Wetter darauf aufmerksam, dass diese Pilze nach neueren in Göttingen gemachten Untersuchungen von O. Kohlrausch (Lit. Vzchnss. 64) enorm viel Proteïnsubstanzen und Fett enthalten, somit leicht zersetzlich erscheinen. In 100 Th. trockner Substanz enthält *Morchella esculenta* 35,18 Th. Proteïnsubstanz und 2,39 Fett, *Morchella conica* 29,64 Pr. und 2,4 Fett, *Helvella esculenta* 26,61 Pr. und 2,24 Fett, dagegen der *Champignon* nur 17,01 Pr. und 1,42 Fett.

Aus den sehr detaillirten chemischen Untersuchungen Boudier's, welche sich auf *Amanita bulbosa Bull. var. citrina Schaeff.* (Am. Mappa Batsch), *Amanita muscaria, Agaricus campestris* und *Boletus edulis* beziehen, haben wir als toxicologisch wichtig nur hervorzuheben, dass die giftigen Principien von Am. bulbosa und Am. muscaria nicht identisch sind. In Am. bulbosa existirt ein Alkaloid, das Boudier *Bulbosin* nennt; dasselbe besitzt einen bitteren, scharfen, dem Opiumextracte ziemlich ähnlichen Geschmack, ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, dagegen in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, wird durch Tannin, Jodkalium-Jodquecksilber und Jod-Jodkaliumlösung gefällt, von Salpetersäure dunkelbraun, von Schwefelsäure braunroth, von

Eisensesquichlorid braun und später grün gefärbt. In Hinsicht auf den Fliegenpilz machen es die Untersuchungen Boudier's wahrscheinlich, dass darin ebenfalls ein Alkaloid vorhanden ist, das im Wesentlichen dem *Amanitin* von Letellier (siehe weiter unten) gleicht; es hat einen scharfen, sauren Geschmack und einen tabacksähnlichen Geruch, wird durch Tannin, Jodkalium, Jodquecksilber und Jod-Jodkaliumlösung, auch durch Bleiacetat gefällt, gibt keine Farbenveränderung mit Schwefel- und Salpetersäure und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Interessant sind auch Boudier's Untersuchungen des Milchsaftes der *Lactarii*, aus denen sich ergibt, dass das scharfe Princip überall ein emulgirtes Harz ist, und dass die Feinheit der Vertheilung desselben wesentlichen Einfluss auf den Grad der Schärfe hat, so dass der Saft, wenn die Kügelchen weniger als 0,0001 Mm. im Durchmesser haben, sehr scharf erscheint, dagegen bei solchen Pilzen, welche Kügelchen von 0,002 Mm. haben, sehr wenig scharf. Durch Erhitzen wird der Milchsaft coagulirt und die Beschaffenheit des Harzes so geändert, dass der scharfe Geschmack verändert wird. Auch mehrmonatliches Aussetzen des Harzes an der Luft zerstört die Schärfe.

Bezüglich der mikroskopischen Untersuchungen Boudier's, woraus erhellt, dass das Filzgewebe und die Sporen giftiger Amaniten von denen des Champignons sich wohl unterscheiden lassen, dass namentlich die Sporen durch Kochen und Aufenthalt im Darm sich nicht verändern, müssen wir auf die Tafeln der Boudier-Husemann'schen Schrift verweisen, da ohne dieselben ein genaueres Verständniss der einschlägigen Verhältnisse unmöglich ist.

Die Entgiftungsmethode F. Gérard's hat Boudier von Neuem studirt und bei Thieren erprobt, dass mindestens Amanita bulbosa durch Maceration mit Essig oder Küchensalz ungiftig gemacht werden kann. Er meint jedoch, dass durch das Verfahren auch ein grosser Theil der löslichen nährenden Principien der Pilze verloren gehe. Essig sowol als Aether, Chloroform, Terpentinöl und andre Agentien begünstigen den Austritt des Saftes, so dass also bei Anwendung des Gérard'schen Verfahrens als nährendes Princip nur die stark eiweisshaltige Cellulose zurückbleibt, der Saft dagegen nicht viel genossen wird.

Aus der von Th. Husemann so sehr mit Zusätzen versehenen Abtheilung des Werkes, welche die Symptome und den Leichenbefund der Vergiftungen mit den verschiedenen Pilzen, dass man das Original kaum wiedererkennt, referiren wir nur, dass Th. Husemann die in neuerer Zeit hinsichtlich der Phosphorvergiftung so viel besprochene *Fettleber* als einen Befund bei einer der häufigsten Pilzvergiftungen, der mit Amanita bulbosa, nachweist, und dass er, im Widerspruche mit Boudier, den Fliegenpilz nicht als scharf giftig, sondern als dem Atropin in seiner Wirkung verwandt hinstellt. Das späte Auftreten der Diarrhoe u. s. w. bei der Vergiftung mit A. bulbosa erklärt sich nach Husemann entweder durch Resorption in den unteren Parthien des Darmcanals, oder

daraus, dass Erbrechen und Diarrhoe Erscheinungen der Blutvergiftung sind.

Als Gegengift bei Pilzvergiftung empfiehlt Boudier besonders die Lugol'sche Solution, wodurch die giftigen Principien der Amaniten rascher und besser als durch Tannin gefällt werden, und die auch besser resorbirt wird. Th. Husemann weist hin auf den Antagonismus zwischen Opium und Fliegenpilz und auf die günstige Wirkung subcutaner Injectionen von Morphium bei Cholera nostras und asiatica, die ein gleiches Resultat bei den analogen Erscheinungen der Intoxication mit Amanita bulbosa verspricht.

Endlich referiren wir noch einen von Boudier beobachteten Fall von Vergiftung mit niederen Pilzen. Eine Mutter und zwei Kinder wurden von heftigen Schmerzen im Magen und Darm, Koliken, Erbrechen, Krämpfen, reichlichen weissen Stuhlentleerungen, Kälte der Extremitäten nach dem Genuss von Kirschen, welche an dem sog. *Vert de gris* (Grünspan) litten, befallen, welche Symptome durch Laudanum und Excitantien verschwanden. Nach den Untersuchungen von Boudier gehört die Schimmelbildung, welche dies Vert de gris bedingt, nicht zu Penicillium und Aspergillus, sondern ist eine der zahlreichen Formen von *Cladosporium herbarum*.

Einigermassen im Gegensatze zu den Entdeckungen von Boudier über die Bestandtheile der Amaniten stehen die Angaben von Letellier und Speneux (Ann. d'hyg. publ. Janv. p. 71.) Nach diesen Autoren findet sich in *Amanita phalloides* und den Varietäten ein scharfes, fixes Gift, das im wässrigen und alkoholischen Extracte enthalten ist und bei Darreichung dieser an Katzen spastische Constriction des Pharynx, mehrstündiges Ausfliessen schleimigen Schaums, heftiges Erbrechen, Durchfälle mit Tenesmus, bisweilen blutige Stühle hervorbringt, und ein narkotisches, dessen späte Wirkung auf die durch das scharfe Princip bewirkte Darmentzündung von dem Verf. bezogen wird. Das narkotische Princip, *Amanitin* genannt, ist ein glukosidisches Alkaloid, — mit verdünnter SO^3 gekocht, reducirt es Kupferlösung, — das sich in allen Theilen der Pilze, doch etwas reichlicher in den Lamellen findet, insoweit dies aus der stärkeren Wirkung der Extracte aus den übrigens wasserärmeren Lamellen sich schliessen lässt und auch in dem rohen Safte und dem rohen und gekochten Fleische anwesend ist, sich im getrockneten Pilze mehrere Jahre hält, selbst durch Kochen mit SO^3 nur theilweise zerstört wird und mit Wasser stehen gelassen mehrere Jahre wirksam bleibt, so dass es Kaninchen und Frösche in 2—4 Stunden tödtet. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass der Saft von 1—2 Kilogr. der Pilze zunächst kalt ausgepresst, dann der Siedhitze ausgesetzt wird, wodurch das Eiweiss coagulirt und nach Filtriren eine klare Lösung entsteht; aus dieser werden durch neutrales Bleiacetat, in geringem Ueberschusse zugesetzt, den man später durch SH wieder entfernt, Schleim und organische Säuren gefällt; nach Aufkochen und Filtriren fällt man mit Goldchlorid, wodurch mindestens drei unwirksame Mate-

rien entfernt werden, dampft dann zur Trockne ein, behandelt mit kochendem Aether, um Fette und Harze zu entfernen, dann mit absolutem Alkohol und reiner Kohle. Die erhaltene mehr oder weniger braune Substanz, nicht crystallinisch, leicht zerfliesslich, ohne Geruch und Geschmack, nicht dialysirbar, in wasserfreiem Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Hydrocarbüren unlöslich, löslich in absolutem Alkohol und äusserst leicht in Wasser, wird mit Magnesia gekocht deutlich alkalisch, wird von Alkalien und Säuren, ausgenommen Gerbsäure, nicht gefällt, ebensowenig von Eisen-, Blei-, Mercur-, Silber-, Platin- und Goldsalzen und gibt mit übermangansaurem Kali oder phosphormolybdänsaurem Natron einen schwachen, mit Jodkalium einen stärkeren, mit Tannin in concentrirter wässriger Lösung einen sehr reichlichen, in Wasser wenig, mehr in verdünntem Ammoniak, sehr leicht in Alkohol löslichen Niederschlag. Subcutan bewirkt bei Fröschen 1 Dcgm., bei Kaninchen 1 Grm., innerlich $^1/_2$ Grm., nach 10 Minuten bis $^1/_2$ Stunde Torpor, später Betäubung der Sinne, Sinken der Ohren, Paralyse (Hemiplegie oder Paraplegie), Verlangsamung der Respiration und Tod im Coma oder nach leichten Convulsionen. Die Pupille ist bald normal, bald verengt, selten erweitert. Locale Entzündungserscheinungen fehlen; das Herz ist etwas vom Blute ausgedehnt. Bei schwacher Dosis macht der Torpor in 5—6 Stunden völligem Wohlbefinden Platz, so dass die Verf. das Gift dem Narceïn vergleichen. Katzen werden stärker als Kaninchen dadurch afficirt; Frösche viel rascher ergriffen; auf Schnecken ist es unwirksam. Concentrirte, gerbsäurehaltige Decocte, gleichzeitig mit dem Gifte Kaninchen gegeben, machen das Gift unwirksam, bleiben aber bei schon eingetretenem Torpor erfolglos. Oelige Emetocathartica sind wässrigen vorzuziehen, weil Wasser das Gift löst. Ein flüchtiges Gift existirt in dieser Pilzart nicht, wie die toxicologische Prüfung des Destillates an Fröschen erwies.

Zu bedauern bleibt es immer, dass weder Boudier noch Letellier und Speneux in der Lage gewesen sind, von ihren als Bulbosin resp. Amanitin bezeichneten reinen Substanzen eine Elementaranalyse zu machen. Dass aber in einem Pilze, der so auffallende, Colchicum und Phosphor am nächsten stehende Symptome macht, wie die Amanita bulbosa, ein wie Narceïn, d. h. schwach narkotisch wirkendes Gift enthalten sein soll, das erscheint Ref. doch recht unwahrscheinlich!

2. Melanthaceae.

Colchicum autumale L. — *Nachweis des Colchicins.* — Otto theilt in seiner Anleitung zur Ausmittlung der Gifte S. 30 bei Gelegenheit der Anführung des bekannten Verhaltens des Colchicins gegen concentrirte und verdünnte Salpetersäure mit, dass, wenn man die durch Auflösen dieses Alkaloides in concentrirter Salpetersäure erhaltene braunviolette Flüssigkeit mit Wasser verdünne, sie hellgelb werde und nur nach Zusatz von Kalilauge bis zur al-

kalischen Reaction eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung annehme. Die kleinsten Mengen des Alkaloids seien so mit grösster Sicherheit zu erkennen.

Veratrum album. — Zur Toxicologie des Veratrins, von A. v. Bezold und Lud. Hirt (Lit. Verz. 62 u. 63) und M. J. Prevost (Gaz. méd. de Paris. 5. 8. 10 u. 11).

A. v. Bezold und Ludw. Hirt untersuchten die Einwirkung des Veratrins auf die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln in der Weise, dass sie die Nervi ischiadici resp. die Mm. gastrocnemii zweier Frösche, von denen einer mit Veratrin vergiftet wurde, in denselben Stromeskreis der secundären Spirale des Du-Boisschen Schlittenelektromotors brachten und den grössten Rollenabstand aufsuchten, bei welchem Minimalzuckungen stattfanden, und gelangten dabei zu dem Resultate, dass bei Vergiftungen mit geringeren Giftmengen die Erregbarkeit des Muskels im Anfange langsamer zunimmt und langsamer abnimmt als die des motorischen Nerven und der Muskel direct noch reizbar ist, wenn die indirecte Reizung schon unwirksam geworden ist, dass in erster Linie das obere Ende des Ischiadicus unwirksam wird, später die mittleren Strecken und schliesslich der Muskel, wobei es gleichgültig ist, ob das obere Ende des Ischiadicus mit dem Rückenmark im Zusammenhang steht oder nicht. Es ist somit das Veratrin keineswegs ein blosses Muskelgift (Koelliker, Guttmann), doch ist es allerdings nothwendig, dass das Gift zum Muskel selbst gelangt, um die betreffende Wirkung auf die Nerven auszuüben. In dem Momente, wo die erste Spur von Gift zum Muskel gelangt, zeigt sich eine ungemeine Erhöhung der Erregbarkeit am obersten Ende des Ischiadicus, dagegen bei gleicher Dosis eine viel geringere der directen Muskelerregbarkeit. Diese Erregbarkeitssteigerung ist um so deutlicher, je geringer die Giftmenge ist und ist wegen ihres raschen Verschwindens bei grösseren Dosen früher übersehen. Zur Lähmung der Muskelerregbarkeit reichen für grosse Frösche 3—5 Mgm. hin und wirken sogar intensiver als die 10fache Menge, weil diese durch schleunige Herabsetzung der Circulation nur wenig Veratrin in die Organe gelangen lässt. — Hinsichtlich der Wirkung des Giftes auf den Kreislauf constatirten Bezold und Hirt, dass (bei Kaninchen) der Herzschlag nach den schwächsten Dosen ($^1/_{10}$ Mgm.in die Vene und 1 Mgm. subcutan) unmittelbar beschleunigt wird und später zur Norm zurückkehrt, nach mittleren Dosen (1 Mgm. in die Vene, 5 Mgm. subcut.) sofort verlangsamt wird (in 1 Fall Schwanken zwischen Beschleunigung und Verlangsamung), nach starken Dosen (2—4 Cgm. subcut., 1 Cgm. in die Vene) bedeutend und stetig abnimmt und schliesslich in unregelmässige Contractionen und Lähmung übergeht, sowie dass der Blutdruck in seinen Schwankungen denen der Pulsfrequenz folgt. Bei durchschnittenem Vagus zeigt sich auch bei Dosen von 1—2 Mgm. in die Vene als erste Vergiftungswirkung Beschleunigung; dasselbe findet, und zwar relativ stark, statt, wenn im Beginn schwacher Veratrinvergiftung der Vagus durchschnitten wird, woraus die Vf.

schliessen, dass das Veratrin die Thätigkeit des regulatorischen Herznervensystems im Anfange vermehrt, während es gleichzeitig die den Herzschlag beschleunigenden Momente steigert. In Bezug auf die erstere Wirkung wurde ermittelt, dass durch sehr schwache Veratringaben die Erregbarkeit der Vagusenden eine Steigerung erfährt, indem durch electrische Reizungen des durchschnittenen peripherischen Vagusendes nach Veratrininjection Herzverlangsamung noch bei einem vor der Injection schon wirkungslosen Rollenabstande erhalten wurden, dass aber besonders der Vagustonus vom Gehirn aus stark erhöht wird, indem bei Einspritzung in das peripherische Ende der Carotis bedeutend stärkere Herzverlangsamung erzielt wird wie bei Injection gegen das Herz. Die stärkere Erregbarkeit der Vagusendungen dauert nicht an, vielmehr tritt bei stärkerer Vergiftung (2 Mgm.) bald ein Zustand ein, in dem auch die stärkste electrische Erregung der peripherischen Vagusstücke am Halse den schon verlangsamten Herzschlag nicht mehr verlangsamen kann. Bei durchschnittenen Vagi bedingt Veratrininjection stets zunächst eine Steigerung des Blutdruckes, die erst später in ein Sinken sich umwandelt, welches Phänomen auf eine anfänglich starke Erhöhung des Tonus des Gefässnervencentrums, die im weiteren Verlaufe einer Herabsetzung und Lähmung Platz macht, bezogen wird. An dem Sinken des Blutdrucks überhaupt hat aber nach v. Bezold und Hirt den meisten Einfluss die Lähmung des musculomotorischen Herznervensystems und des Herzmuskels, welche die Verfasser durch Injection an Thieren ermittelten, denen Halsmark, Vagi, Depressores und Sympathici durchschnitten waren; auch hier trat bei kleinen Dosen zunächst Zunahme der Herzschlagzahl, bei grösseren sofortige Abnahme und bei fortdauernder Giftwirkung die bekannte Veränderung der Schlagform, Erlahmen des Ventrikels und Unempfindlichkeit gegen electrischen Reiz zu einer Zeit, wo die Muskeln noch erregbar sind, ein. Bei Fröschen bewirkt Veratrin stets continuirliches Sinken der Pulszahl bis zum Herzstillstand, bei vorheriger Vagusdurchschneidung erst Vermehrung, später Sinken; bei vorgeschrittener Vergiftung zeigt die Herzcontraction eigenthümliche Veränderung, indem die Kammern in systolischen Tetanus von 10—20 Secunden Dauer gerathen können, während die Vorhöfe 2—4 nicht tetanische Pulsationen machen. — Weitere Versuche lehren, dass das Veratrin bei intacten Vagi in kleinsten Gaben Beschleunigung der Athemzüge, die allmälig wieder nachlässt, in grösseren Mengen (bei Injection des Giftes in das rechte Herz augenblicklich) ungemein rasches Fallen der Athemfrequenz bewirkt, bei durchschnittenen Vagi in geringster wie grösster Dosis eine Verminderung der Athemzüge, die bei grossen Dosen völlige Hemmung der Respiration und asphyktischen Tod herbeiführt. Bezold und Hirt nehmen hiernach an, dass das Gift die Erregbarkeit des Inspirationscentrums im Hirn zuerst vermindert und in hinreichender Menge vernichtet, dagegen die sensiblen Lungennervendungen in kleiner Dosis reizt, in grösserer lähmt, und führen für erstere Ansicht die Beobach-

tung an, dass bei Injection von Veratrin nach dem Gehirn zu, auch bei geringster Dosis, nie eine Beschleunigung der Athmung folgt. B. und H. fanden die Athmungen nach Veratrin tief krampfhaft, wie nach Vagusdurchschneidungen, jedoch mit noch längeren exspiratorischen Pausen und stärkerer Action der Bauchpresse; das Blut anscheinend nicht so schnell dunkelnd wie im normalen Thiere. Die Erscheinungen im Kreislaufe treten auch bei künstlicher Respiration ein. — Schliesslich hat v. Bezold noch einen eigenthümlichen Einfluss des Veratrins auf Nerven- und Muskelerregung hervorgehoben und untersucht, darin bestehend, dass die Muskeln veratrinisirter Frösche einen ganz anderen Modus der Contraction zeigen als normale, indem sie auf einfachen elektrischen oder mechanischen Reiz der Muskeln oder Nerven über den Zeitpunkt der Reizung hinaus noch mehrere Secunden lang in Tetanus verharren, dessen Dauer der Stärke des Reizes entspricht und der allmälig verschwindet, worauf auch der oben erwähnte Ventrikeltetanus zurückzuführen ist. Schwache Veratrindosen ($^1/_{10}$ Mgm. subcutan) bedingen nach 1—2, sicherer nach 6—12 Stunden eine eigenthümliche Affection der Muskeln, wo diese den einfachen Reiz nicht mit einfacher Zuckung, sondern mit wahrem Tetanus beantworten, der den Uebergang aus der Verkürzung in den Zustand der Ruhe verzögert, woraus dann bei Ausführung willkürlicher Bewegungen der Gliedmassen eine eigenthümliche Langsamkeit resultirt, die bei öfterer Wiederholung der Bewegungen etwas vermindert wird. Letzteres stellt Bezold mit dem Resultate seiner Versuche am Nervmuskelpräparate zusammen, dass wiederholte electrische Schläge, welche auf eine bestimmte Nervenstrecke einwirken, im ganzen Nerven wie im Muskel selbst eine solche Veränderung hervorrufen, dass dadurch die durch das Gift erzeugten Nachwirkungen der Reize bei directer und indirecter Erregung kleiner werden, ja selbst ganz cessiren. Auch schwache directe Erregung der Muskelsubstanz verkürzt die Dauer der tetanischen Zuckungen, starke electrische Schläge, welche die Muskelsubstanz treffen, verlängern dieselben dagegen, aber nur für directe starke Reize. Aehnliche Veränderungen im Muskel wie das Veratrin erzeugt nach Bezold auch das *Antjar* und nach Ssubotin concentrirte Lösungen verschiedener Salze.

Die ziemlich ähnlichen Resultate der Prevostschen Untersuchungen, die zum Theil auch in Buchners Repertorium wiedergegeben sind, fasst der Autor folgendermassen zusammen:

1) Es besteht eine Differenz in der Wirkung des Veratrins auf die beiden Froscharten. Rana temporaria zeigt eine grössere Empfindlichkeit und eine geringere Widerstandskraft gegen das Gift als Rana viridis. Diese Verschiedenheit besteht auch bekanntlich in Bezug auf andere Gifte.

2) Der Verlauf der Vergiftung lässt sich in 3 Perioden eintheilen:

Erste Periode (*Anfangsstadium*). Sie characterisirt sich zuerst durch Aufregung, dann durch Erscheinung der Contracturen, welche die zweite Periode kennzeichnen.

Zweite Periode (*Stadium der Contracturen*). Sie characterisirt sich zuerst durch allgemeine Contracturen, welche anfallsweise auftreten, spontan oder unter dem Einflusse eines Reizes entstehen und zuerst ziemlich grosse Aehnlichkeit mit einem von Rückenmark ausgehenden Tetanus besitzen.

Dritte Periode (*Stadium der Erschlaffung*). Sie characterisirt sich durch den beinahe vollkommenen Verlust der Muskelreizbarkeit und die allgemeine Erschlaffung, während der die Schläge der Lymphherzen und des Herzens, ebenso wie die Athembewegung, die schon in der zweiten Periode an Zahl abgenommen haben, an Kraft verlieren.

3) Von der dritten Periode kann eine Rückkehr zur zweiten stattfinden; in vielen Fällen treten an die Stelle der Erschlaffung, ohne dass Ausgang in den Tod erfolgt, neue spasmodische Contracturen, ähnlich denen der zweiten Periode, worauf allmälige Rückkehr zur Norm und eine vollständige Heilung sich einstellt. Diese Erscheinungen verhalten sich also umgekehrt wie der ursprüngliche Verlauf der Vergiftung, wie dies auch bei anderen Giften (Strychnin, Curare) vorkommt.

Die Rückkehr dieser Muskelcontracturen kann unabhängig von der Einwirkung des Kreislaufes zu Stande kommen. Schneidet man ein Hinterglied eines mit Veratrin vergifteten Frosches zu einer Zeit ab, wo die Electrisirung der Nerven die characteristischen Muskelerscheinungen nicht mehr hervorruft, so treten dieselben nach einiger Zeit wieder auf, wenn man die peripherischen Nerven mit dem electrischen Strome reizt.

5) Die Wirkung auf das Herz besteht darin, dass das Veratrin bei Rana temporaria die Herzschläge nach sehr kurzer Zeit verlangsamt und sogar aufhebt, bei Rana viridis dieselben erst nach längerer Zeit verlangsamt und nur in Ausnahmefällen sistirt.

6) Wird das Herz durch directe Application zum Stillstand gebracht, so erscheinen die Ventrikel in Contractur.

7) Die Lymphherzen schlagen langsamer und stehen eher still als das Herz und zwar bei Rana temporaria früher als bei Rana viridis.

8) Auf das Gehirn scheint das Veratrin nicht zu wirken.

9) Die Contracturen gehen nicht vom Rückenmark aus, sondern werden durch einen directen Einfluss auf die Muskeln, wodurch deren Contractilität in eigenthümlicher Weise verändert wird, zu Wege gebracht. Diese Muskelcontractionen von eigenthümlicher Form lassen sich hervorrufen:

a. Durch directe Reizung der Muskeln.

b. Durch Reizung der Nerven und Nervenendigungen an einem abgeschnittenen Körpertheile.

c. Durch die excito-motorische Kraft des Rückenmarkes, wenn die Nerven im Zusammenhange mit demselben stehen.

Bei der Entstehung der spontanen Contracturen wirkt das Rückenmark nur excito-motorisch auf die in ihrer Contractilität specifisch veränderten Muskeln.

10. Zwischen der Wirkungsweise des Strychnins und Veratrins lassen sich folgende Differenzen aufstellen:

A. *Vergiftung durch Strychnin.*	B. *Vergiftung durch Veratrin.*
a. Convulsivische Anfälle.	a. Anfälle von spasmodischen Contracturen.
b. Der ersten Convulsion folgt eine Reihe von andern.	b. Die erste Contractur ist dauernd und endigt gewöhnlich durch kleine fibrilläre Bewegungen.
c. Die Convulsionen werden auf den schwächsten peripherischen Reiz hervorgerufen.	c. Peripherischer Reiz ruft nur schwierig die Contracturen hervor.
d. Der schwächste Reiz producirt stets allgemeinen Krampf.	d. Die durch örtlichen Reiz bewirkten Contracturen bleiben in der Regel local beschränkt und werden nur in Ausnahmsfällen allgemein.
e. Convulsionen treten nicht bei zerstörtem Rückenmark ein.	e. Die spasmodischen Contracturen können selbst, wenn das Rückenmark zerstört ist, durch Reizung der Nerven und Muskeln entstehen.
f. Die Convulsionen hören an Theilen auf, welche vom Körper, resp. vom Rückenmark getrennt wurden. Auf electrischen Reiz der Nervenendigungen und Muskeln entsteht dann bloss normale Contraction.	f. An den vom Rumpfe und folglich vom Rückenmarke abgetrennten Gliedern können die specifischen spasmodischen Contracturen durch Reizung der Nervenstämme oder directe Reizung des Muskeln hervorgerufen werden.
g. Convulsionen treten ein in Extremitäten, deren Arterie unterbunden ist, sobald die Nervenstämme unversehrt sind.	g. Dagegen beobachtet man derartiges nicht in Extremitäten, deren Arterie unterbunden ist.

11. Die Sensibilität ist bei der Veratrinvergiftung vermindert, doch lässt sich nicht entscheiden, ob dies von einer Wirkung auf die sensibeln Nerven oder von einer directen Wirkung auf das Rückenmark herrührt.

12. Was die Wirkung auf die Säugethiere anlangt, so müssen auch hier wie bei den Fröschen die Convulsionen von der Veränderung der Contractilität abgeleitet werden.

13. Durch Eindampfung des Urins der mit Veratrin vergifteten Säugethiere lassen sich, wenn man einzelne Tropfen desselben Fröschen unter die Haut applicirt, die characteristischen Zeichen der Veratrinvergiftung hervorrufen, was sich für den Fall einer legalen Vergiftung mit Veratrin zum Nachweise benutzen liesse.

Prevost betrachtet hiernach das Veratrin als ein Muskelgift, jedoch in anderem Sinne wie bisher angenommen wurde, indem es die Muskelaction nicht sowohl vernichtet oder vermindert, sondern die Contractilität der Muskeln in einer eigenthümlichen Weise modificirt.

Zwischen Rodgers und Taylor findet ein literarischer Streit statt, worin es sich um die Todesursache zweier Kinder handelt (Med. Times and Gaz. Jan. 5. 12. 19. Febr. 2.). Taylor behaup-

tet, der Tod der Kinder sei durch Cholera herbeigeführt, Rodgers dagegen will diese Ansicht nicht gelten lassen und nimmt eine Intoxication durch *Veratrin* in Folge einer fehlerhaft angefertigten Arznei an. Der Raum gestattet es uns nicht auf die Krankengeschichten weiter einzugehen, indessen müssen wir hervorheben, dass zwischen den beiden bekannten Toxicologen Differenzen über die Bedeutung des chemischen und des physiologischen Nachweises der Veratrinvergiftung bestehen. Rodgers, dem wir im Allgemeinen, wenn auch vielleicht nicht im speciellen Falle Recht geben müssen, legt vorzüglich auf den chemischen Nachweis Werth und sieht die chemischen Reactionen, insbesondere aber die Trapp'sche Salzsäure-Reaction als vollständigen Beweis an, wenn man vorher durch Mercurjodchlorid und Jod-Kalium zu der Ueberzeugung gelangte, dass ein Alkaloid wirklich anwesend ist. Taylor dagegen lässt nur den physiologischen Versuch gelten; er kam in dem hier in Frage stehenden Falle zu einem negativen Resultat, wozu nach unserer Ansicht vielleicht zu geringe Dosen die Veranlassung gaben. Die chemischen Reactionen der Schwefelsäure und des Chlorzinns auf Veratrin hält er für nicht beweisend, weil die durch die genannten Substanzen bedingten Farbenveränderungen auch an Extracten hervortreten, welche aus dem Magen und Zwölffingerdarm nicht vergifteter Menschen dargestellt sind. Wenn Taylor die einzig wichtige Reaction mit Salzsäure übergeht, wie ihm Rodgers mit Recht vorhält, so ist das eben so wenig begreiflich als wenn er es vergisst die gegen den physiologischen Nachweis aus den im vorjährigen Berichte mitgetheilten Versuchen von Fagge und Stevenson sich ergebenden Gründe, wonach Extracte aus Erbrochenem u. s. w. genau in der Weise des Veratrins auf das Herz einwirken, darzulegen. Uebrigens wollen Rodgers und Borham, ein bei der Behandlung der angeblich vergifteten Kinder beschäftigter Arzt, bei Selbstversuchen mit der fraglichen Mixtur und nach dem Eingeben derselben bei Hunden Erscheinungen beobachtet haben, die mit denen der Veratrinvergiftung ziemlich genau übereinstimmen.

3. Asphodeleae.

Hyacinthus orientalis. — Chevallier fils (Journ. de Chim. méd. Févr. p. 100) stellt eine Reihe von Fällen zusammen, wo in einem derselben ein junger Mensch, der in einem Zimmer, in dem Hyacinthus orientalis stand, geschlafen hatte, 2 Tage hindurch von Eingeschlafensein der Beine, Betäubung und Uebelkeit gequält wurde; in einem andern Falle soll eine Frau, um ihren Mann zu vergiften, Blumen, insbesondere Hyacinthen in dessen Schlafgemach aufgestellt und dadurch den Tod desselben herbeigeführt haben. (Ein Fall von Asphyxie wird uns im Brit. med. Journ. Febr. 2. p. 16 mitgetheilt, wo ein Gewürzkrämer von Unwohlsein befallen wurde, nachdem er in einem kleinen Zimmer, worin 4 Kistchen *Orangen* standen, geschlafen hatte; bei einer Frau, in deren Schlaf-

kammer sich *Quitten* befanden, sollen sich ebenfalls asphyktische Erscheinungen eingestellt haben.

4. Asparagineae.

Convallaria majalis L. — *Toxicologie* von W. Marmé (Göttinger Nachrichten. März. p. 160). W. Marmé untersuchte die beiden von Walz entdeckten Glycoside der Maililie. Von den durch Merck in Darmstadt dargestellten Körpern wirkte das in Wasser fast unlösliche kratzend schmeckende *Convallarin* in Dosen von 3—4 Gr. als Purgans, ohne sichtbare Beschwerden hervorzurufen, das bitterschmeckende, in Wasser lösliche *Convallamarin* in kleinen Gaben als starkes Emeticum (sowohl per os als subcutan oder in die Vene injicirt) und als Herzgift. In die Venen injicirt verlangsamen bei Hunden von 7—12—14 Kgm. 0,007—0,01 Grm., bei Katzen von 2—3 Kgm. 0,003—0,006 Grm., bei Kaninchen von 1—1,2 Kgm. 0,002—0,003 Grm. die Herzaction, während bei ersteren 0,015—0,03 Grm., für Katzen 0,005 Grm. und für Kaninchen 0,006—0,008 Grm. Herzstillstand nach anfänglicher Verlangsamung und später sehr bedeutende Beschleunigung bedingen. Subcutan sind für Tauben 0,001—0,003 Grm., für Frösche 0,0003—0,0006 Grm. in wässriger Lösung letal. Der Tod erfolgt in einigen Minuten durch Herzstillstand und ist fast stets von nicht sehr ausgebildetem klonischen Krampfe begleitet; zuerst cessirt der linke, dann der rechte Ventrikel, hierauf die Vorhöfe, und schon bei sofortiger Section kann man oft das stillstehende Herz nicht mehr mechanisch, chemisch oder electrisch zu Contractionen bringen. Die Respiration überdauert stets die Herzaction. Magen, Gedärme und Blase sind nach dem Tode noch lange electrisch reizbar.

Convallarin und Convallamarin zeigen in ihren chemischen Reactionen Aehnlichkeit mit Veratrin. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelb- bis rothbrauner Farbe, die auf Zusatz von ein wenig Wasser in ein schönes Violett übergeht. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure geben sie eine blut- bis weinrothe Lösung, jedoch nicht klar und etwas minder saturirt wie das Veratrin; die durch Natron im Ueberschuss aus den rothen Lösungen entstehenden Flocken sind beim Veratrin grün, bei den Körpern der Maililie schwach bräunlich, lösen sich bei ersterem in kalter concentrirter Salzsäure schon roth, bei Convallarin und Convallamarin ohne Farbe. Es scheint bei allen 3 Körpern durch dieses Verfahren Traubenzucker gebildet zu werden. Zur Unterscheidung der genannten Körper dient die Alkaloidnatur des Veratrins, die Löslichkeit des Convallamarins in Wasser, sowie die Unlöslichkeit des Convallarins in Wasser, Fällbarkeit aus alkoholischer Lösung durch Wasser und sein indifferentes Verhalten gegen Gerbsäure selbst in angesäuerter Lösung. Nimmt man reichlich Convallarin, wenig concentrirte Schwefelsäure und etwas Wasser, so geht die violette Farbe in Schmutziggrün über, was zu einer Verwechselung mit Grandeau's Digitalinreaction führen könnte.

5. Urticeae.

Cannabis sativa. — Wie auch kleine Dosen des Indischen Hanfs toxisch wirken können, geht aus einer Mittheilung Gibson's auf dem Meeting der Dundee medic. Society (Edinb. med. Journ. Febr. p. 756. Brit. med. Journ. Apr. 6. p. 186) hervor, worin er angibt, dass ihm in seiner Praxis 5—6mal Patienten begegnet seien, welche schon nach 1 Gran Extr. Cannab. ind. von merkwürdigen Delirien, die einen furibunden oder melancholischen Character zeigten, befallen wurden. Bei einem Kranken traten diese Erscheinungen wiederholt nach Darreichung des indischen Hanfs zu Tage.

6. Euphorbiaceae.

Croton Tiglium L. — Shoyer (Amer. Journ. of med. Science. Apr. p. 272) berichtet einen Vergiftungsfall durch *Crotonöl* von eigenthümlicher Art, indem sie 5 Personen betraf, welche Fleisch von Hühnern und Tauben verzehrt hatten, auf welche ein Liniment von 2 Drachmen Oleum Crotonis und 2 Unzen Olivenöl geschüttet war. Die Vergiftung erfolgte trotzdem dass mehrfaches Abwaschen vor der Zubereitung stattgefunden hatte. In 4 Fällen liessen die Erscheinungen, Brennen im Munde und Schlunde, Purgiren und grosse Angst, in 24 Stunden nach; in einem hielten sie mehrere Tage an und waren hier mit Pustelbildung im Halse, Ohnmachten, Muskelkrämpfen und Collapsus verbunden.

Hippomane Mancinella L. — Zaleski (Russ. Arch. f. gerichtl. Med. B. III. H. 3) gelangte durch Versuche an Hunden, Kaninchen und Vögeln zu folgenden Resultaten über die Wirkung der Früchte des *Mancenillbaumes:* 1) Der Saft der Mancenillafrucht ist, innerlich genossen, in grossen Dosen (von 2 Scrupel an, giftig; äusserlich, auf die unverletzte Haut gebracht, wirkt er ähnlich wie das Crotonöl, ruft erysipelatöse Entzündung hervor und afficirt hauptsächlich die Talgdrüsen und Haarbälge, in deren Umgebung sich Pusteln bilden. Die Vergiftung durch innerliche Darreichung hat ihren Ausgangspunkt in einer entzündlichen Affection des Magens und Darmcanals (Nervenerscheinungen sind nur secundär), die zur Gabengrösse in gleichem Verhältnisse steht und auch als Todesursache erscheint.

7. Scrophularineae.

Digitalis purpurea L. — *Nachweis von Digitalin.* — Grandeau hatte als Erkennungsmittel für Digitalin die violette Färbung vorgeschlagen, welche mit Schwefelsäure befeuchtetes und dann dem Dampfe von Brom ausgesetztes Digitalin annimmt. Otto (Anleit. zur Ausmittel. d. Gifte S. 32) hat diese Reaction dahin abgeändert, dass er das Digitalin in concentrirter Schwefelsäure lösen und in die Lösung mit einem Glasstäbchen ein Minimum

Bromwasser bringen lässt. Es kommt dann eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein. Die Reaction soll in dieser Form äusserst empfindlich und zugleich sehr characteristisch sein, da von allen in dieser Beziehung geprüften verwandten Stoffen nur Delphinin, das aber nicht aus saurer Lösung in Aether übergehe, ein ähnliches Verhalten zeige.

8. Solaneae.

Solanum bacciferum L. — *Vergiftungen durch Susumber berries*, von Manners (Edinb. med. Journ. Nov. p. 398). Dr. Manners in Jamaica beobachtete die Vergiftung einer ganzen Familie nach dem Genusse eingesalzener Fische und Susumberbeeren; der Familienvater, dem nach anderthalb Stunden übel und dunkel vor den Augen wurde, kühle Haut, Krämpfe und Delirien bekam, dagegen nicht erbrach, starb nach wenigen Stunden; die übrigen Patienten erholten sich nach Anwendung von Brechmitteln und erregenden Mitteln von den schweren Erscheinungen der Erkrankung, unter denen Manners besonders die gesunkene Temperatur, Pupillenerweiterung und Unvermögen zu sprechen hervorhebt. In dem Mageninhalt des Verstorbenen wies der Jamaicanische Chemiker Hoffmann Solanin nach, welches Alkaloid auch in einem andern plötzlichen Todesfalle von ihm constatirt wurde. Es scheint dies also das wirksame Princip in den Susumberbeeren zu sein, von denen übrigens nur einzelne schwer zu unterscheidende Varietäten dasselbe in toxischer Quantität enthalten. Die Beeren stammen nach Lunnan von Solanum bacciferum, nach Balfour von Solanum verbascifolium, einer krautartigen Pflanze mit einem ungefähr 5—6 Fuss hohen Stiel, mit wolligen, stachligen Zweigen, welche an stachligen Stielen grosse, winklige, gelappte, zarte, an beiden Seiten etwas haarige Blätter, unten mit einer stachligen Mittelrippe trägt. Die Blumen erscheinen in Bündeln an der Seite des Stengels. Die Früchte sind orangefarbene Beeren von der Grösse kleiner Kirschen, fünffächerig, mit einer orangefarbenen Pulpa, die kleine, weisse Samen enthält, gefüllt. Es gibt 2 Varietäten, welche beide sehr häufig in Jamaica vorkommen, von denen die eine einen gelblichen, die andere einen purpurröthlichen Stiel hat, doch ist es bisweilen nicht leicht die beiden Varietäten zu unterscheiden. Weil diese Beeren viel von Putern gefressen werden, haben sie den Namen Puterbeeren erhalten; sie sind auch unter dem Namen *Soushumber, Katzennägel, Port Morant-Tabak* und *Macawbush* bekannt. Hinsichtlich der medicinischen Heilkraft der Pflanze gibt Lunnan an, dass ihre Wurzeln sehr bitter und ausserordentlich wirksam sind; eine halbe Unze gepulvert, purgirt stark, befördert die Gallensecretion und treibt den Urin. Die Abkochung der Wurzel ist diuretisch und gut in hitzigen Fiebern, mit Honig bei Catarrh, mit Cardamom vertreibt es bei Strangurie Wind. Die Abkochung der Blätter mit Zucker und Limonen ist gut gegen Scabies und auch gegen den Grind der Maulesel. Der Saft der Wur-

zeln und Blätter wird bei Schwindsucht angewendet und die Blätter benutzt man als Zusätze bei Cataplasmen.

Atropa Belladonna L. — *Zur Toxicologie des Atropins*, von W. Ogle (Med. Times a. Gaz. May 4) und von A. v. Bezold und Friedr. Bloebaum (Untersuchungen aus dem physiol. Laboratorium in Würzburg. Heft 1. p. 1).

W. Ogle bestätigt durch neue Versuche die zuerst von Runge angegebene Thatsache, dass man Kaninchen mehrere Tage lang mit Belladonnablättern füttern kann, ohne dass die Thiere dadurch erkrankten; in Ogle's Experiment wurde die Fütterung 6 Tage fortgesetzt. Ferner gab er einem Kaninchen von 3 Monat 1 Gran Atropin in Lösung innerlich, einem andern von gleichem Alter 2 Gran, ohne dass danach andre Symptome als Pupillenerweiterung und ein eigenthümliches, von Zeit zu Zeit auftretendes Ausschlagen mit den Hinterbeinen erfolgte. Weitere Versuche, welche die subcutane Injection des Mittels betreffen, ergaben, dass selbst bei Injection bis zu 5 Gran Atr. sulf. sich keine weitere Erscheinungen zeigten, obschon der Urin dieser Thiere in Katzenaugen starke Pupillenerweiterung erzeugt. Sehr junge Kaninchen können nach Ogle 1 Gran Atropin (subcutan injicirt) ertragen, werden jedoch dadurch stärker behelligt, sterben aber unter Coma von der doppelten Dosis. Auf die Wirkung örtlicher Atropinapplication auf die Pupille übt das Alter der Kaninchen einen Einfluss in dieser Weise nicht aus; vielmehr scheint die Mydriasis rascher und dauernder bei älteren Kaninchen zu sein.

v. Bezold und Bloebaum untersuchten die Einwirkung des Atropins auf die Erregbarkeit motorischer Nerven und quergestreifter Muskeln in der Weise, dass sie bei zwei möglichst gleichartigen, neben einander auf Brettern befestigten Fröschen, von denen einer mit Atropin vergiftet wurde, den durchschnittenen N. ischiadicus auf zwei Paaren von Elektroden in gleichem galvanischen Kreise hinter einander einschalteten und von Zeit zu Zeit den Rollenabstand, bei welchem eine Minimalzuckung erfolgte, beobachteten, oder dass sie bei einem vergifteten und einem normalen Frosche das gewöhnliche Nervmuskelpräparat rasch herstellten und prüften. Beide Prüfungsmethoden ergaben, dass Atropin die Erregbarkeit der Muskelnerven herabsetzt, die der Muskelsubstanz dagegen fast ungeändert lässt, und dass die Erregbarkeitsabnahme durch Atropin unmittelbar ohne vorausgegangene Steigerung eintritt. Nur in einem einzigen Falle (Vergiftung mit 0,3 Grm.) gelang beim Frosche die vollständige Vernichtung des motorischen Nerves, so dass eine Parallele des Atropins und Curare nicht möglich ist, um so mehr als bei Einführung des ersteren in den Blutstrom bei Säugethieren stets Contraction der Muskeln auf Reizung der Nerven bei heftigster Intoxication erfolgt. — In Bezug auf die Wirkung des Atropins auf die sensibeln Nerven werden die von R. Gscheidlin im Bezold'schen Laboratorium angestellten Untersuchungen, wobei die Reflexzuckung schwach strychnisirter Frösche als Indicator für die Reizung des sensiblen Nerven, als Reizmittel

der electrische Strom diente, und indem zwischen Reiz und Rückenmark der N. ischiadicus einer Seite in einen Tropfen Atropinlösung getaucht wurde, während der Nerv der andern Seite in eine Lösung von phosphorsaurem Natron von ähnlicher Concentration taucht, die Veränderungen der Erregbarkeit der sensiblen Nerven auf beiden Seiten in bestimmten Zwischenräumen verglichen wurde, hervorgehoben. Es ergaben dieselben ein sehr schwankendes Resultat, so dass, wenn auch in einzelnen Fällen auf der vergifteten Seite ein rascheres Erlöschen der Reizbarkeit erfolgte, sich doch daraus nur schliessen lässt, dass die sensiblen Nerven des Frosches in einer $2^1/_2$% Atropinlösung noch ziemlich lange erregbar bleiben. Bei einseitiger Unterbindung der zum Unterschenkel führenden Gefässe und Vergiftung mit Atropin fanden Bezold und Bloebaum, dass die Sensibilität in beiden Unterschenkeln bei Anwendung kleiner Atropinmengen gleich bleibt, bei sehr grossen (3 Dcgm.) scheinen die von der Haut des vergifteten Beines aus erhaltenen Reflexe weniger lang anzudauern, doch erlöschen (durch directe Herabsetzung der Reflexerregbarkeit des Rückenmarks durch das Atropin) in 20—30 Min. die Reflexe beider Seiten. Für die Ansicht, dass sehr grosse Mengen Atropin die letzten Hautendigungen lähmen, spricht das in der Regel noch stattfindende Hervortreten von Reflexen durch Betupfen mit Essigsäure von der Haut des unvergifteten Beines, wenn dies vom vergifteten aus nicht mehr eintreten und dass, wenn man nun die Haut des letzteren abpräparirt, die Durchschneidung der sensiblen Nerven Reflexe im operirten Schenkel so hervorruft, wie die Reizung von diesem aus. — Als Verändrungen des Blutkreislaufes, in der Weise erforscht, dass verschiedene starke Atropinlösungen in das Blut (Ast der Jugularis) von Kaninchen und Hunden nach zuvoriger Lähmung durch Curare oder ohne solche eingebracht und Puls und Blutdruck gemessen wurden, ergab sich beim Kaninchen nach den schwächsten Giftgaben Steigerung der Pulsfrequenz und des mittleren Arteriendrucks, nach stärkerer Dosis bei Steigerung der Pulsfrequenz Fallen des Blutdrucks, der erst später wieder sein Maximum erreicht, nach noch mehr Gift zuerst eine Verlangsamung des Herzschlags, die nach 1 bis mehreren Minuten in Beschleunigung übergeht, sofortiges, tiefes Sinken des Blutdrucks, der sich später wieder hebt, aber im Verlaufe unter das normale Mittel sinkt und unter diesem bleibt; nach directer Einbringung von 1 Dcgm. und darüber momentane Abnahme von Puls und Blutdruck. Beim Hunde verhält sich der Blutdruck analog wie beim Kaninchen, dagegen nimmt die Pulsfrequenz stets zu (bis zum 3—4fachen der Norm), selbst wenn 3 Dcgm. in das Herz gelangen. Die Erscheinungen der Pulsfrequenz sind nach Bezold und Bloebaum dadurch zu erklären, dass das Atropin ein mit ungemeiner Energie wirkendes specifisches Lähmungsmittel für die Vagusendungen im Herzen darstellt. Zunächst spricht für Vaguslähmung überhaupt, dass, wenn man den Vagus am Halse vor der Injection des Atropins in das Herz durchschneidet, die Frequenz der Herzschläge bei Hunden eher ab als

zunimmt und namentlich bei Hunden nicht so colossal steigt wie bei unversehrtem Vagus; da Atropin auf das Herz wie Vagusdurchschneidung wirkt, so kann es durch letztere in seiner Wirkung nicht gesteigert werden. Die Schnelligkeit, mit der die Pulssteigerung bei Injection von Atropin in die Adern (noch während derselben) eintritt, spricht zunächst für die Lähmung der durch den Vagus erregten Hemmungsorgane im Herzen, wozu dann noch hinzukommt, dass einigermassen grössere Dosen Atropin, in das Herz gebracht, fast momentan die Herzäste des Vagus in einen Zustand versetzen, dass derselbe auch nach Erregung durch die stärksten elektrischen Ströme nicht pulsvermindernd wirkt. Während bei Hunden und Kaninchen 1—3 Dcgm. die musculanotorischen Nerven des Stammes und der Extremitäten nicht lähmen, lähmt bei Kaninchen schon Injection von 1 Mgm. in 1 Cc. Wasser die Vagusendungen in kürzester Frist, $^1/_2$ Mgm. in 3—4 Minuten, bei Hunden $^7/_{10}$ Mgm. in 3—6 Minuten. Vor Eintritt der völligen Lähmung mindert sich bei Anwendung sehr kleiner Gaben die Erregbarkeit des Herzvagus. Die Vagusfasern selbst können nicht als gelähmt betrachtet werden, weil die im Vagus verlaufenden motorischen und sensiblen Nerven bei schwacher Atropinvergiftung noch ganz normal auf den electrischen Reiz reagiren. Spritzt man Atropin in die Carotis ein, so sinken die Pulzschläge unmittelbar, dann aber steigt die Frequenz, so dass Contact des Giftes mit dem Grosshirn den Vagustonus vermehrt, welche Action aber durch die Lähmung der Vagusendigungen im Herzen verkürzt oder aufgehoben wird. Neben der von Bezold als specifisch bezeichneten und zuerst auftretenden und hauptsächlichsten Wirkung auf die Vagusendungen nimmt er noch solche, aber erst grösseren Gaben angehörige, auf das musculomatorische Centralorgan des Herzens und auf die Herzsubstanz an, *erstre,* weil nach Durchtrennung des Halsmarks, combinirt mit Durchschneidung des Grenzstranges und der Vagi am Halse, bei künstlich respirirenden Thieren Atropininjection die Zahl der Herzcontractionen und den Blutdruck unmittelbarh erabsetzt, wenn eine grosse Dosis des Giftes applicirt wird (1 Dcgm., nicht bei successiver Darreichung in Dosen von 2—3 Cgm.) und zwar letzteren viel rascher, als ohne die Vergiftung bei blossem Durchschneiden des Halsmarkes, und weil das Sinken des Blutdrucks bei Atropinvergiftung überhaupt zu einer Zeit eintritt, wo das Gift höchstens bis in's linke Herz, nicht aber bis in's Gehirn gelangt sein kann, *letztre*, weil in Fällen, wo der Herzschlag in Folge sehr concentrirter Atropineinspritzungen von selbst erlosch, die Muskelsubstanz des Herzens auf die stärksten electrischen Ströme nicht mehr reagirt, während sehr schwache Vergiftung den Muskel völlig intact lässt. Eine der Lähmung vorausgehende Erregung ist nicht nachweisbar. Hinsichtlich der Einwirkung des Atropins auf die vasomotorischen Nerven fanden Bezold und Bloebaum an den (bei nicht geöffneter Bauchhöhle untersuchten) Gefässen der Darmwandungen und des Ohrs, dass bei schwachen Dosen, wo keine Blutdrucksenkung stattfindet, die Gefässeweite sich

nicht ändert, während bei Einspritzung von 1 Cgm. und mehr eine deutliche Gefässerweiterung eintritt, auf welche das Sinken des Blutdruckes zum Theil zurückzuführen ist (zum Theil auf die Schwächung der Herzthätigkeit). Die Erweiterung der Gefässe beruht nach Bezold und Bloebaum auf einer Verminderung und Vernichtung der Erregbarkeit des vasomotorischen Centrums im Gehirn (kleine Mengen Atropin in das Gehirn eingespritzt, erhöhen den Blutdruck, grössere machen ihn sinken, ehe noch eine erhebliche Giftmenge in die allgemeine Circulation gelangt ist und bewirken zugleich starke psychische Erregung, die unter normalen Verhältnissen starke Erhöhung des Blutdruckes bedingen würde) in erster Linie, in zweiter Linie auf Herabsetzung der Erregbarkeit der Nerven und Muskeln der Gefässe selbst (die Erregbarkeit der Gefässmuskeln gegen directe und indirecte Reizung wird erst durch locale Einwirkung sehr grosser Dosen vernichtet, nicht durch auf dem Wege des Kreislaufs beizubringende, da das Herz zu rasch abstirbt). Weitere Versuche ergaben, dass die Beschleunigungsnerven des Herzens durch mässige und selbst starke Gaben von Atropin nicht gelähmt werden und erst bei stärkerer Beeinträchtigung des Herzmuskels die Einwirkung der Sympathici auf den Herzschlag erlischt, und dass das Gehirn durch dieselben noch sehr lange auf den Herzschlag einwirkt, der, wenn die Hirnthätigkeit ganz aufhört, plötzlich viel langsamer wird, ohne dass sich der Blutdruck wesentlich ändert. — Als Einfluss des Atropins auf das *Respirationsnervensystem* ermittelten Bloebaum und Bezold, dass Atropininjection in die Jugularis die Athemfrequenz im Anfange herabsetzt, im weiteren Verlaufe aber über die normale Grösse steigert, wobei Sinken und Ansteigen bei höheren Gaben am bedeutendsten sind. Nach vorherigem Durchschneiden des Vagus tritt keine weitere Senkung der Athemfrequenz durch Atropininjection ein, sondern eine sofortige und definitive Steigerung. Bringt man das Gift zuerst in das Gehirn durch das peripher. Carotisende, so erhöht sich die Anzahl der Athemzüge sofort sowol bei erhaltenem als bei durchschnittenem Vagus. Diese Erscheinungen deuten auf eine anfängliche Unempfindlichkeit der Aeste des Lungenvagus, die später wieder aufhört, insbesondere auf eine Steigerung der Erregbarkeit des inspiratorischen Centrums durch das Atropin. Mit der Menge der Athemzüge nimmt ihre Oberflächlichkeit zu. Nach ziemlich grossen Dosen zeigte centrale Reizung des Vagus und Reizung des Laryngeus superior die Integrität derselben. — Auf Darmcanal, Blase, Uterus und Ureteren wirkt das Atropin schon in geringen Mengen, sowol nach Einführung in's Blut als local applicirt, erregbarkeitsvermindernd, in grössern Mengen lähmend. Durchschneidung der Splanchnici ist ohne Einwirkung auf die lähmende Wirkung des Atropins auf den Motus peristalticus, der übrigens, sobald das Blut kohlensäurereicher wird (Erstickung), wieder beginnen kann. Die Herabsetzung der Reizbarkeit ist eine primäre Wirkung. – Bei der Einwirkung auf die Iris kommt nach Ansicht der Verfasser wohl ebenfalls eine Lähmung, in erster Linie der

Nervenendigungen des Oculomotorius, in zweiter Verminderung der Erregbarkeit des Schliessmuskels der Pupille, nicht aber Reizung in Frage.

Nicotiana Tabacum. — P. Thilesen (Norsk magaz. for laegevid. XXI. H. 3. p. 139) theilt einen Fall von wahrscheinlicher *Tabaksamaurose* (Erblindung) mit, veranlasst durch Jahre lang fortgesetztes Rauchen schwerer Cigarren. Mit dem Augenspiegel konnten trotz längerer Dauer des Leidens Veränderungen im Augengrunde nicht nachgewiesen werden. Nach dem Aufgeben der Gewohnheit trat in 4 Wochen bei Behandlung mit Königswasser und Strychnin so eclatante Besserung ein, dass Patient, welcher früher die grössesten Schriftproben nicht erkennen konnte und grosse Gegenstände nur wie im Schatten sah, wieder No. 1 der Jäger'schen Schriftproben mit Mühe las und in der Ferne deutlich grosse Buchstaben in der Entfernung von 40—50 Fuss erkannte. Thilesen hat auch mehrere Fälle von *Alkoholamaurose* beobachtet, welche einen günstigen Verlauf nahmen, wenn die Kranken dem Trunke entsagten, wozu aber in der Mehrzahl der Fälle die nöthige Energie fehlt. Ein Englischer Augenarzt, Hutchinson, (Med. Times and Gaz. 28 Sept.) hat eine Reihe derartiger Tabaksamaurosen beobachtet. Unter 27 Fällen von sog. weisser Atrophie (Schwund) des Opticus (Sehnerven) betrafen 31 Raucher, von denen 27 keine andre Ursache darboten, als eben das Rauchen selbst. Weiter waren unter den 37 nur 3 und von den 34 Männern rauchten nur 3 nicht. Bei Kindern fand Hutchinson diese Affection nicht. Mehrere der Krankeu rauchten täglich bis zu 4 Loth Tabak.

9. Labiatae.

Wirkung der ätherischen Oele einiger Labiaten auf die Haut von Topinard (Bouchardat's Annuaire für 1868 p. 91). Die Wirkung der in Frankreich als Reizmittel sehr gebräuchlichen *Bäder von Pennès*, nach Bouchardat aus 300 Grm. Natron carbonicum, 8 Grm. Natr. phosph., 5 Grm. Natr. sulfur., 3 Grm. Ferr. sulfur., je 1 Grm. Alum. sulfur., Kalium bromatum und Calcaria carbonica, Oleum Lavendulae, Oleum Rorismarini und Oleum Thymi, endlich 50 Grm. Tinct. Staphid. agriae zusammengesetzt, verdanken dieselben nur den ätherischen Labiatenölen. Setzt man zu einem Bade 2 Grm. *Rosmarinöl*, so bedingt dasselbe bei sensiblen Personen in 5 Minuten ein allgemeines Wärmegefühl, in 1/4 Stunde hie und da Stechen und Brennen auf der Hautoberfläche, besonders in der Nierengegend, das allmählig zunimmt und nach 3/4 Stunden allgemein und unerträglich wird; es tritt dann sog. Gänsehaut und Erythem bei Beschleunigung des Pulses auf, doch schwinden alle diese Erscheinungen in 1 Stunde. Aehnlich wirken *Oleum Thymi* und *Oleum Serpylli*, halb so stark *Oleum Lavandulae*. Auflösung der ätherischen Oele in Alkohol erhöht deren irritirendes Vermögen, Alkalien setzen es um die Hälfte herab. Viele Personen von geringerer Reizbarkeit ertragen übrigens 4mal grössere

Qnantitäten im Bade. Dass nicht allein die ätherischen Oele der Labiaten so wirken, wie es Topinard angegeben hat, glaubt Ref. unter Hinweis auf das *Terpenthinöl*, von dem Spitzer in Marseille (Révue médic. 1866. Avr. p. 481) nachwies, dass ein Kaffeelöffel davon als Zusatz eines Bades heftiges Brennen und Hautentzündung, auch Strangurie hervorruft und auf die längst bekannten Wirkungen der *Senfbäder*, über die neuestens wieder Laurent (Bouchardat's Annuaire 1868 p. 208) Notizen publicirte, noch betonen zu müssen.

10. Oleaceae.

Ligustrum vulgare. — James Cheese (Pharm. Journ. Apr. p. 607) theilt einen Fall mit, wo *Ligusterbeeren* wahrscheinlich eine länger anhaltende Krankheit mit nachfolgendem Tode veranlassten. Es ist dies der zweite bekannte Fall von Intoxication durch die Beeren von Ligustrum vulgare, weshalb eine genauere Mittheilung desselben geboten erscheint. Für ein $2^1/_2$jähriges Mädchen wurde nämlich wegen nur langsamer Reconvalescenz von einer Krankheit, die man für biliöse Diarrhoe ansah, die Hülfe des Arztes in Anspruch genommen. Dasselbe hatte während seines 14 Tage anhaltenden Krankseins im Anfange Purganzen, darauf eine aromatische Confection bekommen, war mager und blass dabei geworden und hatte den Appetit verloren; dann hatte sich eine schwache Bronchitis eingestellt. Die verordnete nährende Diät und bittere Tropfen führten zu keinem günstigen Resultate, die Abmagerung, der Mangel an Appetit und die Bronchitis wurden beträchtlicher; es kamen Fieber und Dyspnoe, die das Kind sehr ermatteten, hinzu, auch klagte es über starke Schmerzen in dem sehr aufgetriebenen Unterleibe. Das Mädchen hatte am Tage vor der Erkrankung wilde Beeren, die Cheese später als diejenigen von Ligustrum vulgare erkannte, genossen, wonach sich Uebelkeit und ein heftiger Anfall von profuser Diarrhoe einstellten, welche die Mutter noch dadurch, dass sie ihr ein Abführmittel gab, vermehrte. Die Bronchitis besserte sich rasch durch die von ihm angewendeten Mittel; die Kleine war am folgenden Tage bedeutend munterer, doch stellte sich keine Besserung in den Symptomen des Abdomens ein. Blutige Stühle hatten sich nie gezeigt, indess kamen viele unverdaute Speisen in den Excrementen vor. Patientin litt an heftigem Durste, der Unterleib blieb gespannt und hart und in der rechten Seite konnte man verhärtete Massen von dem Umfange eines Federballs fühlen. Schmerzen und Durchfall verminderten sich ungeachtet des Dover'schen Pulvers nicht, das Mädchen wurde immer schwächer, bis sie am 37. Tage ruhig entschlief. Mangel an Bewusstsein, sowie Krämpfe, ausser einer convulsivischen Bewegung an der rechten Seite hatten sich nicht gezeigt.

11. Gentianeae.

Gentiana lutea L. — Prof. Winkel in Rostock (Deutsche Klin. 13) erörtert die Eigenschaften der zuerst 1834 von Haeberl als Dilatationsmittel empfohlenen Enzianwurzel, die vor der allerdings mit etwas stärkerem Quellungsvermögen begabten Laminaria digitata besonders den Vorzug besitzt, dass sie, selbst mit Eiterschleim ganz imprägnirt, keinen fötiden Geruch annimmt, was W. auf die antiseptischen Eigenschaften des Bitterstoffs und der Gentisinsäure zurückführt. Auch ist sie 40mal billiger als die Laminaria, liefert viel dickere Stücke, so dass man auch Oeffnungen, die für jene zu weit sind, damit dilatiren kann, und gleitet wegen ihrer nicht zu glatten Oberfläche nicht zu früh aus den zu erweiternden Cavitäten. W. zweifelt nicht daran, dass sich über 1′ lange glatte Bougies aus der Rad. Gentianae herstellen lassen und hält letztere für brauchbar besonders als Dilatatorium bei allen Stenosen der Vulva, Vagina und des Uterus, ferner zur Tamponade des Uterus bei Blutungen, zur Einleitung der künstlichen Frühgeburt und zur Dilatation nach Operationen der Atresie der Genitalorgane.

12. Apocyneae.

Gelseminum sempervirens, Toxicologie von Davies (American Journ. of med. sciences. Avr. p. 272). — Durch Davies gelangen 2 Vergiftungen mit *Fluid Extract of Gelsemine* zu unserer Kenntniss. Dieses, eine starke Tinctur aus Gelseminum sempervirens wird in den Ver. Staaten ähnlich wie Tinct. Veratri viridis angewendet. In beiden Fällen war ein Esslöffel voll genommen, der bei dem einen Pat. anfangs Gesichtsstörungen verursachte; indess wurde derselbe durch Brechmittel, Brandy und das ambulatory treatment bald so weit wiederhergestellt, dass er nach 12 Stunden nur noch an Schwindel litt. Der andere Fall dagegen hatte ernsthaftere Folgen, denn Pat. starb, da ein Emeticum nicht wirkte, nach $2^1/_2$ Stunden; vorher hatten sich bei ihm Symptome von Collapsus und Lähmung gezeigt.

13. Loganiaceae.

Strychnos nux vomica L. — Die im vorigen Jahrgange S. 438 angezweifelte und meinen in Gemeinschaft mit Th. Husemann angestellten Versuchen direct widersprechende Angabe Cloëtta's, dass das *Strychnin* im Organismus nicht nachweisbar sei, haben Dragendorff und P. G. A. Masing (Pharm. Ztschr. f. Russl. Mai. p. 320) durch eine Reihe von Versuchen gänzlich widerlegt, wobei das Dragendorffsche Verfahren zur Abscheidung des Alkaloids (vgl. Jahresb. für 1866 S. 258) in Anwendung kam. Dieses gestattete noch den Nachweis von $^1/_{500}$ Gr. Strychnin in 12 Unzen Harn, bei $^1/_{600}$ Gr. konnte die Reaction mittelst chromsauren Kalis

und Schwefelsäure nicht mehr erlangt werden. Bei fünf acuten Vergiftungen mit Strychnin, theils an Hunden, theils an Katzen, war dasselbe im Blute in zwei Fällen nicht nachweisbar, während in den übrigen Fällen des Strychnin ganz deutlich nachgewiesen werden konnte. Die Grösse des Versuchsthieres und die zwischen Einführung des Giftes und Tod verflossene Zeit waren ohne Einfluss auf den Ausfall des Experiments. Bei allen Untersuchungen, wo die Leber auf ihren Gehalt an Strychnin geprüft wurde, fanden sich beträchtliche Mengen desselben in diesem Organe. Im Herzen und in der Lunge konnte es niemals constatirt werden, kleine Mengen dagegen in Nieren, Milz und Pankreasdrüse. Im Duodenum und in der oberen Hälfte des Dünndarms war Strychnin gleichfalls nachweisbar, in den unteren Parthien des Dünndarms sowie auch in den Fäces des vergifteten Thiere nicht. Im grossen und kleinen Gehirn, ebenso in den Wandungen der von Blut entleerten grösseren Gefässe konnte das Strychnin nicht dargethan werden. Im Harn von Hunden, die einige Tage hindurch $^1/_6$—$^1/_{12}$ Gr. Strychnin erhalten, konnte in den ersten Tagen kein Strychnin erkannt werden, später nach Unterbrechung der Strychninzufuhr in Folge zu heftiger Wirkung wurden mehrere Tage lang deutlich nachweisbare Strychninmengen im Urin abgeschieden. Aus dem Blute eines Hundes, dem drei Tage hinter einander Strychnin zu $^1/_6$ Gr. eingegeben war, der darauf in den folgenden drei Tagen kein Strychnin bekommen hatte und dann erhängt wurde, konnte kein Strychnin gewonnen werden; dagegen enthielt auch jetzt noch die Leber desselben Thieres Strychnin in deutlich erkennbarer Menge.

Gewissermassen eine Ergänzung zu diesen Resultaten von Dragendorff und Masing bietet eine unter Danilewski in Kasan ausgeführte Arbeit von E. Gay über die Vertheilungsart des Strychnins in dem centralen Nervensysteme (Centralblatt für die med. Wissensch. Nr. 4. p. 49). Hiernach lässt sich durch chemische Reactionen und das physiologische Experiment darthuen, dass Strychnin im Rückenmark, in der Medulla oblongata und im Pons Varoli sich ablagert, und zwar in allen diesen Theilen in der grauen Masse. Am meisten findet sich verhältnissmässig im verlängerten Marke. In den übrigen Theilen des Gehirns fand Gay kein Strychnin. Auch hier wurde die Dragendorff'sche Methode benutzt, nur substituirte Gay die Salpetersäure der Salzsäure zum Ausziehen des Untersuchungsobjectes. In den genannten Parthien kann mit Aether viel mehr Strychnin festgehalten werden, wenn die Thiere mehrmals einige Tage lang der Einwirkung des Strychnins unterzogen werden. Gay ermittelte auch im Speichel grössere Mengen von Strychnin, was insofern wichtig ist, als dadurch eine Ansicht von

J. Rosenthal (Comptes rend. T. LXIV. Nr. 22. p. 1142) hinfällig wird, der aus der schon von früheren Forschern, z. B. R. Richter angegebenen Thatsache, dass man durch künstliche Respiration strychninisirte Thiere am Leben erhalten und den Ein-

tritt der Vergiftungserscheinungen hemmen kann, zusammengenommen mit dem Resultate seines neuen Versuches, dass die Unterbindung der Nierenarterien bei Säugethieren und der Ureteren bei Hühnern die Wirkung der Respiratio artificialis nicht aufhebt, schliesst, es sei die betreffende Wirkung nicht Folge einer verstärkten Elimination, sondern der Destruction des Giftes durch den im Zustande der Nichtathmung (Apnoë) im Blute vorhandenen Sauerstoff. Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei Aufhören einer Secretion eine andere dafür vicariirt, so dass im concreten Falle die Speicheldrüsen vielleicht für die Nieren eintreten. Uebrigens hat J. Rosenthal in Verbindung mit Dr. Leube aus Ulm sehr sorgfältig die relative Immunität der Hühner gegen Strychnin geprüft und dabei gefunden, dass, wenn beim Kaninchen 1,2 Mgm. Strychnin auf 1/2 Kilogramm Körpergewicht hinreicht, um bei innerlicher Application letal zu wirken, bei Meerschweinchen 6 Mgm., bei Sperlingen und Tauben 2,4 Mgm. erforderlich sind. Dr. Leube hat einen darauf bezüglichen Aufsatz selbstständig in Reichert's Archiv H. 5. p. 629 erscheinen lassen, worin manche Zahlenangaben der Rosenthal'schen Mittheilung rectificirt sind.

Zur *Casuistik der Strychninvergiftung* heben die folgenden Mittheilungen als die interessantesten hervor: Maschka (Prager Vierteljahrsschr. Bd. 96. p. 19) gibt in seinen interessanten Beiträgen zur Lehre von den Vergiftungen die Details einer Intoxication, welche ein heruntergekommener Apotheker an seinen beiden Kindern und sich selbst verübte; in allen drei Fällen erfolgte der Tod, und zwar nach zwei bis mehreren tetanischen Anfällen; bei dem Mörder zeigten sich die Intoxicationserscheinungen erst nach 1/2 Stunde. Die Todtenstarre war bei dem Mörder sehr stark, bei den beiden Kindern gewöhnlich; bei dem Mädchen fand sich über der linken Grosshirnhälfte ein thalergrosses intermeningeales Blutextravasat. Aus dem vereinigten Mageninhalte der drei Leichen stellte Prof. Lerch 1/3 Gran Strychnin krystallinisch dar.

William Hunter berichtet einen Fall von Strychninvergiftung bei einer Herzkranken (Med. Times and Gaz. July. p. 5), ausgezeichnet durch die kleine Dosis Strychnin, welche letal wirkte. Die 70jährige anämische Dame nahm 2 Tage lang kleine Dosen von Strychninlösung in Mixtur mit Aeth. mur. und Aq. Menthae piperitae, in 42 Stunden zusammen etwa 3/4 Gran, zuletzt aus Versehen eine etwa 1/6 Gran betragende Gabe, nach welcher in 5 Minuten ein 1 1/2 Minuten dauernder Anfall von Emprosthotonos (Starrkrampf, wobei die Krümmung des Körpers nach vorn gerichtet ist) und Pleurotonos (Starrkrampf mit Krümmung nach der Seite) folgte, dem in kurzer Zeit 2 weitere folgten, die den Tod 5 Minuten nach Beginn der Symptome nach sich zogen. Am Cadaver war die Todtenstarre nicht übermässig und trat erst nach 7 Stunden ein.

Wie der Fall von Hunter gehört auch ein in Rutlandshire vorgekommener Fall (Med. Times and Gaz. March 9. p. 255) zu den Medicinalvergiftungen; es war Strychnin auf eine unaufgeklärt

gebliebene Weise in eine Mixtur gekommen. Nähere Nachrichten fehlen uns über die Symptome u. s. w.

Eine Mittheilung von W. H. Folker (Lancet. July 13) betrifft einen Selbstmord mit sog. *Vermin-killer* (Mischung von Strychnin, Reismehl und Indigo zum Vergiften von Ratten und Mäusen); es waren 3 Gran Strychnin genommen, wonach mehrere Anfälle von Starrkrampf, der erste nach 35 Minuten, eintraten. Die Reflexerregbarkeit war in diesem Falle ganz ungemein gesteigert und das Trinken von Wasser erregte einen tetanischen Anfall. Das Intervall zwischen den Paroxysmen war ungleich und betrug bald 1—1½ Minuten, bald eine halbe Stunde. Die Krämpfe hörten in 12 Stunden auf, nachdem zunächst in kleinen Zwischenräumen Aconittinctur, später als das Schlucken nicht mehr möglich war, Chloroforminhalationen angewandt waren, wonach eine Mässigung der Krämpfe eingetreten sein soll. Dieser Fall ist wahrscheinlich identisch mit dem im Pharmaceutical Journ. Aug. p. 97 kurz referirten.

Dem *Chloroform* wird die Heilung einer Strychninvergiftung in einem Amerikanischen Selbstmordsfalle (New York med. record. March 1), welchen Hamilton von Chardon mittheilt, gleichfalls zugeschrieben. Hier waren sogar 4 Gran Strychnin in krystallinischer Form genommen und die Application des Chloroforms, von welchem in Ganzen 1 Pfund verbraucht wurde, geschah 7 Stunden hindurch. Sicher fällt die Ursache des glücklichen Ausganges in diesem Falle zum Theil auf Rechnung des Erbrechens, welches allerdings sehr spät, 5 Stunden nach Beginn der Vergiftung, sich wahrscheinlich in Folge des Chloroformirens einstellte. Dieser Amerikanische Fall ist noch deshalb von besonderem Interesse, weil in dem am Morgen nach der Vergiftung entleerten Urin (während der Intoxication hatte Anurie bestanden) der chemische Nachweis des Strychnins vollkommen gelang.

In zwei andern Amerikanischen Fällen wurde *Cannabis indica* mit Erfolg in Anwendung gebracht. Der eine Fall, von S. A. M. Williams in Chicago berichtet (Medical and surg. Reporter of Philadelphia. Pharm. Journ. July. p. 98) betrifft eine Selbstvergiftung mit 5 Gran Strychnin, wo der Kranke erst 3¾ Stunden nach der Vergiftung in Krämpfen gefunden wurde, und ausser den characteristischen Symptomen einen Puls von 130 Schlägen und Pupillendilatation zeigte. Hier wurden mehrere Drachmendosen von Tinctura Cannabis indicae, im Ganzen 7, in kurzen Intervallen verabreicht, denen die nach 48 Stunden vollständige Genesung zugeschrieben wird. Im Pacific Journ. N. S. Vol. I. p. 113. Aug. 1867 hat Slacy Hemenway einen andern Fall, der die unabsichtliche Vergiftung eines Grundbesitzers in Oregon betrifft, welcher im halben Branntweinrausche mit einem Theelöffel, der zur Bereitung von Gift gegen Ungeziefer gedient hatte, ein Glas Milch umrührte und dies austrank, wonach er sofort Alles grün sah und kein Glied rühren konnte, obschon die Muskeln sämmtlich zuckten. Wiewohl der Patient von 8½ Uhr Morgens bis 2 Uhr Nachmittags ohne

Hülfe am Boden liegen blieb, wo er sich dann in 2 Stunden zu dem 1/4 Meile entfernten Hause schleppen konnte, und wiewohl er erst Abends 8 Uhr die Hülfe des Arztes erhielt, welcher das Vorhandensein tetanischer Anfälle, die alle 1/2 Stunde wiederkehrten und 20 Minuten anhielten, Speichelfluss, Tetanus thoracicus (Krampf der Athemmuskeln), Kälte der Extremitäten und Puls von 110 Schlägen bei ungestörtem Bewusstsein constatirte, genas der Pat., nachdem er zunächst 2 Dosen von 4—5 Gr. Extractum Cannabis indicae alle 5 Minuten, dann 4 gleiche alle 10 Minuten erhalten, die eine Besserung des Leidens bewirkten, dann nach einer einstündigen Pause wiederum 4 Dosen, abwechselnd mit Camphergeist, genommen, wonach er einschlief, dann von 2 Uhr Nachts stündlich eine Dosis der genannten Mittel und vom Morgen an 2stündlich 3 Gr. Extractum Cannabis mit Kampher abwechselnd 6 Stunden lang bekam.

Wir müssen hier noch eine wegen ihres Verlaufs merkwürdige, durch J. Murray (Brit. med. Journ. Oct.) aus dem Middlesex Hospital mitgetheilte Strychninvergiftung erwähnen. Ein von Delirien und Nervenschwäche geplagtes Frauenzimmer, bei der sich tägliche Abnahme des Gedächtnisses zeigte, nahm vorsätzlich ein Sixpence Pulver von *Battles vermin killer* (ca. 1/2 Gr. Strychnin), wonach sie heftige Schreikrämpfe und Muskelzuckungen bekam und bald darauf 6—7 Stunden hindurch ohne Bewusstsein dalag. Nach dem Erwachen stellten sich wiederum Krämpfe, die bei Berührung an Heftigkeit zunahmen, und Trismus ein. Diese Leiden verschwanden ohne Zuthun des Arztes bis zum folgenden Tage, nur die Zuckungen in den Gliedern wollten die Pat. noch nicht verlassen und hielten hartnäckig an; zu ihnen trat nun nach 14 Tagen Schmerz, Steifheit der Extremitäten und des Kiefergelenks, Schlaflosigkeit, Mangel an Appetit und grosse Abgeschlagenheit, weshalb ihr Eisen und Chinin verordnet wurde. Murray betrachtet diese Erscheinungen als Symptome einer chronischen Strychninvergiftung; es ist jedoch wohl anzunehmen, dass die früheren Störungen der nervösen Sphäre nicht ohne Einfluss auf den letzterwähnten Krankheitszustand geblieben sind.

Nachweis des Strychnins. — In seiner Ausmittelung der Gifte S. 28 empfiehlt Otto eine kleine Modification der bekannten Strychninprobe. Hat man eine ätherische oder weingeistige Strychninlösung in einem Porcellanschälchen verdampft und giesst man alsdann in das Schälchen eine bis zur citronengelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali und verbreitet die Lösung darin durch Neigung des Schälchens, so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychnin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült mit etwas reinem Wasser nach, so wird der gelbe Anflug dieses Salzes sichtbar. Bringt man etwas davon mittelst eines Glasstäbchens in wenig concentrirter Schwefelsäure, so tritt die blau-violette Färbung in prachtvollster Weise ein. Giesst man in das Schälchen, nachdem man zurückgebliebene Wassertröpfchen zuvor sorgfältig mit Fliesspapier fortgenommen

hat, auf einmal mehrere Grammen Schwefelsäure, so wird, wenn die Menge des vorhandenen Strychnins auch nur $1/2$ Milligr. betrug, das ganze Schälchen schön blau oder violett.

Afrikanisches Pfeilgift Akazga, Toxicologie von Th. Fraser (Brit. a. for. med. chir. Rev. July. p. 210).

Fraser gibt Nachrichten über ein nach Art der Calabarbohne an der afrikanischen Küste benutztes Gift, das mit dem Namen *Akazga* insgemein belegt wird. Es scheint dasselbe zuerst von Du Chaillu beschrieben zu sein, der auch einen Chemiker in Newyork zu einer Analyse desselben veranlasste, welche jedoch ein sicheres Resultat nicht lieferte, obschon sie zu der Annahme führte, dass das Gift von einer zur Familie der Loganiaceen gehörigen Pflanze abstamme. Auch Attfield und Wood, welche 1862 das nämliche Gift untersuchten, glauben, dass darin Strychnin enthalten sei. Es scheint das Akazga identisch zu sein mit dem Boundou-Gifte, welches Pechollier und Saintpierre einer physiologischen Prüfung unterwarfen, über welche im vorjährigen Berichte p. 437 Mittheilung gemacht wurde. Nach den Nachrichten, welche Fraser darüber erhielt, ist das Gift unter den verschiedenen Stämmen, welche es benutzen als *Akazga, Boundou* (oder *M'Boundou*), *Ikaja* und *Quai* bekannt. Akazga ist wahrscheinlich hergeleitet von Nkazga, welches Schmerz oder Verletzung bedeutet. Es wird als Ordeal an der westafrikanischen Küste in einem Districte gebraucht, welcher sich über einen beträchtlichen Raum nördlich und südlich vom Aequator und vielen Meilen landein und auch über die angrenzende Insel Corisco ausdehnt. Der der Zauberei Angeklagte wird gezwungen eine bestimmte Menge des aus der Rinde bereiteten Aufgusses zu trinken und dann über eine Anzahl Akazga-Stäbe zu schreiten, welche parallel, 2 Fuss von einander entfernt, gelegt werden. Wenn er dies kann, so wird er für unschuldig erklärt; wenn er schuldig ist, soll es ihm Schwierigkeiten bereiten über die Stäbe zu schreiten, indem dieselben ihm dann als grosse, schwer zu übersteigende Stämme erscheinen, wobei durch spasmodische Muskelzuckungen die Schwierigkeit noch erhöht wird, bis endlich Taumel und schliesslich Tetanus eintritt. Beweist sich das Gift nicht unmittelbar als tödtlich, so befreien die Messer und Keulen der Zuschauer den Stamm von dem vermuthlichen Zauberer. In jenen Fällen, wo die Probe glücklich durchgegangen ist, soll reichliche Urinsecretion stattfinden und dadurch das Gift entfernt werden.

Man glaubt, dass mehrere tausend Personen jährlich diesem Gottesurtheil unterworfen sind und dass sich das Gift bei 50 Procent als tödtlich erweist. Das Akazga wird noch zu zahlreichen andern abergläubischen Zwecken verwendet und auch medicinisch bei Behandlung verschiedener Hautkrankheiten, sowie bei Ischurie und andern Urinleiden benutzt.

Das von Fraser untersuchte Akazga stellte Bündel dar, welche aus langen, schlanken und gekrümmten Stämmen mit meist daran befindlicher Wurzel, bisweilen aber nur aus laubtragenden

Blättern bestanden, in denen auch einzelne vollständige Pflanzen, die durchschnittlich 6 Fuss lang sind und ½—1″ Durchmesser haben, sich befinden. Die Rinde ist orangegelb und an einigen Stellen schwach roth, und darüber findet man häufig eine graue Efflorescenz. Einzelne der Stämme sind dunkelbraun mit zahllosen gelben Höckerchen. Die Rinde haftet fest am Stamme, doch kann sie nach mehrtägiger mässiger Erwärmung leicht davon gelöst werden. Die Innenfläche der Rinde ist hellbraun. In dem Raume zwischen Rinde und Holz fanden sich eine grosse Anzahl kleiner glänzender Krystalle, doch liess sich nicht bestimmen, ob dieselben aus einer pflanzlichen oder mineralischen Substanz bestanden. Das Holz ist dicht und hart und nach der Zahl der concentrischen Ringe zu schliessen hat die Pflanze augenscheinlich ein sehr langsames Wachsthum. Die Blätter sind gegenständig und oval zugespitzt; die Spitze besteht häufig aus einer mehr als einen Zoll langen linienförmigen Verlängerung. Sie haben 5 parallele Rippen, von denen 3 hervorspringend sind. Die Rinde hat einen aromatischen stark bittern Geschmack, der jedoch nicht anhaltend ist; auch Blätter und Holz zeigen eine geringe Bitterkeit. Wenn sich aus diesen Angaben die Vermuthung ergibt, dass die Pflanze zu der Familie der Loganiaceen gehört, so war eine botanische Bestimmung nach westafrikanischen Pflanzen nicht möglich und scheint dieselbe bisher nicht beschrieben zu sein.

Was die chemischen Eigenschaften anlangt, so wird die Rinde durch Salpetersäure braun gefärbt. Salzsäure bewirkt ein helleres, in Braun übergehendes Roth und Schwefelsäure eine braune Färbung und darauf Verkohlung. Salpetersäure färbt die Aussenfläche des Holzes orangebraun, Salzsäure schwach gelb mit röthlichen Flecken und Schwefelsäure braun, wonach Verkohlung eintritt. Nach dem Stasschen Verfahren erhielt Fraser eine farblose amorphe Substanz von alkaloidischer Natur, die in der Rinde zu 2 Proc. vorhanden zu sein scheint und welche den Namen *Akazgin* erhalten hat. Aus spirituöser Lösung kann das Alkaloid krystallinisch in Form kleiner Prismen erhalten werden, sonst krystallisirt es schwierig. Es ist löslich in ungefähr 60 Theilen kalten absoluten Alkohol, in circa 16 Theilen 85procentigem Spiritus, in ungefähr 120 Theilen wasserfreiem Schwefeläther und in 13000 Theilen destillirtem Wasser bei einer Temperatur von 50° F. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, in Benzin und Schwefeläther von 0,735 spec. Gewicht. Akazgin und Akazginsalze werden beim Erhitzen gelb, schmelzen dann und geben Dämpfe von einem beissenden unangenehmen Geruche ab und zuletzt verkohlen sie, lassen aber fast kein Residuum zurück, wenn das Erhitzen hinreichend lange fortgesetzt wird. Diese Dämpfe haben alkalische Reaction, wenn die Erhitzung in einem kleinen Reagensglase vor sich gegangen ist; in freier Luft verbrannt sind sie sauer. Die Akazginlösungen haben alkalische Reaction und neutralisiren Säuren; die Salze sind vollständig loslich in Wasser und haben einen sehr bittern Geschmack. Die Bitterkeit ist jedoch sehr von der

des Strychnins in ihrer Intensität und Persistenz verschieden. $^1/_{100}$ Gran Strychnin in sehr verdünnter Salzsäure gelöst bewirkten bei Fraser eine 3 Stunden anhaltende intensive Bitterkeit. Akazgin bewirkte in derselben Menge viel geringere und schon nach anderthalb Stunden verschwundene Bitterkeit. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure färben concentrirt das Alkaloid braun und bilden verdünnt ebenso wie viele organische Säuren farblose Lösungen mit demselben. Aus diesen Lösungen wird das Akazgin durch Kali- und Natronhydrat, Carbonat und Bicarbonat, Ammoniak, Jod-, Sulfocyan- und Ferrocyankalium, chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Zinnchlorür, Gold- und Platinchlorid, Jodkalium- Jodquecksilber, Pikrinsäure, Galläpfeltinctur und Jodlösung gefällt, doch sind diese Niederschläge niemals krystallinisch. Aetzsublimat bewirkt ein amorphes weisses Präcipitat, das sich in der Wärme löst und nach Abkühlung in nicht krystallinischer Form wieder erscheint. Wird Akazgin in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich eine gelbliche Lösung, in der Zinnchlorür ein graues Präcipitat gibt, das sich durch nochmaliges Erhitzen löst. Die Farbenreactionen von Otto, Marchand u. s. w. kommen auch dem Akazgin zu.

Die physiologische Wirkung des alkoholischen Extracts von Akazga ist der des Extracts von Nux vomica sehr ähnlich, $^6/_{10}$ eines Grans ist die kleinste tödtliche Dosis für ein Kaninchen, welches circa 3 Pfund wiegt. Injicirt man dieses Quantum subcutan, so werden die Reflexbewegungen nach 9 Min. gesteigert, Tetanus tritt nach 10 und der Tod nach 11 Min. ein; $^5/_{10}$ Gran bewirken zwar Krämpfe, aber nicht den Tod. Das Akazgin hat genau die nämliche Wirkung, jedoch in 7fach kleinerer Dosis, $^1/_{10}$ Gran Akazgin tödtete in 9 Min., während $^1/_{12}$ Convulsionen und Paralyse bedingte, von der das Versuchsthier sich in 1 Stunde und 40 Min. wieder erholte.

Amerikanisches Pfeilgift. Toxicologie von A. Voisin und H. Liouville (Comptes rend. LXIV. 3. p. 131), Ferreira de Lemos (Gaz. hebdomad. 23) und W. Preyer (Berl. klin. Wschr. 43).

Voisin und Liouville machen zu ihrer im vorj. Berichte mitgetheilten Arbeit über die therapeutische Wirkung des *Curare* den Nachtrag, dass der Einfluss auf das Sehorgan und die hypnotische Action bei subcutaner Injection filtrirter Lösung an den oberen Extremitäten sich bei Dosen von 50 bis 135 Mgm. einstelle, und zwar bei geringern Dosen als undeutliches Sehen, Schwere in den oberen Augenlidern, Halbschliessen derselben und Druck in der Stirn (50—90 Mgm.), bei Dosen über 90 Mgm. als Diplopie (Doppelsehen), Mydriasis, Schwere im Kopfe und Schläfrigkeit. Immer sind diese Effecte vorübergehend, das Bewusstsein schwindet nie und der Augenspiegel weist keine Abnormität des Augengrundes nach.

Veranlasst durch diese Angaben berichtet Dr. Ferreira de Lemos die folgende Geschichte in Bezug auf Verletzungen durch vergiftete Pfeile Südamerikanischer Völkerschaften.

Eine Abtheilung der von Brasilien und Peru zur Grenzregulirung eingesetzten Commission wurde am Flusse Javary in einer bisher nie von civilisirten Menschen betretenen Gegend von einer Bande Muyurunas und Canivas angegriffen und rettete sich mit Mühe durch die Flucht. Es fanden dabei viele Verwundungen statt; einer, der drei Wunden am Abdomen erhalten, starb nach 3 Stunden unter heftigen Schmerzen; bei 5 leicht verwundeten Matrosen, die sofort Salzwasser getrunken und ihre Wunden damit ausgewaschen hatten, trat keine Intoxication ein. Der Peruanische Secretär, M. Paz Saldan, erhielt in dem Gefechte 3 Wunden, die sämmtlich reichlich bluteten; einige Momente später bekam er ein Gefühl von Zusammenschnüren der Kehle, Verdunklung des Gesichts, es kam ihm vor, als ob sein rechtes Auge aus der Orbita herausquelle, das rechte Augenlid konnte er nicht aufheben; tetanische Schmerzen (?) längs des ganzen Rückgrats, fibrilläre Zuckungen in allen Muskeln, besonders an der unteren Extremität; 16 Tage lang anhaltende Verstopfung, die nur starken Gaben Bittersalz wich; Urinretention 8 Tage hindurch, der sparsam entleerte Urin war schwärzlich roth. 36 Tage nach der Verwundung, wo F. den Kranken zum ersten Male sah, war dieser schwach, abgeschlagen, hatte dabei aber guten Appetit und ruhigen Schlaf. Die Wunde an der linken Hand war im Vernarben begriffen, dagegen die Daumenmuskeln atrophirt, die Hand schwächer als die rechte, nicht völlig schliessbar, die Palmar- und Dorsalfläche livid gefärbt; die zweite oberflächliche Wunde am rechten Oberschenkel bereits vernarbt; die dritte, am obern Drittel der Hinterfläche desselben Schenkels war fistulös geworden, es war daraus einige Tage nach dem Ereigniss ein kleines Holzstückchen, die Spitze des Pfeiles, hervorgekommen. Das ganze Bein stark geschwollen, besonders der Fuss. Pat. klagt über heftige Schmerzen am Malleolus int., sonst besteht kein Schmerz. Am Abende des Tages, wo F. den Kranken sah und die Wunde sondirte, fand eine heftige Hämorrhagie aus derselben statt (etwa drei Pfund rothes Blut), wie Pat. solche am Tage nach der Verwundung und auch am 12. Tage nach dieser zum zweiten Male, dann auch noch ein drittes Mal erlitten haben will; die beiden ersten Blutungen waren von selbst gestanden, die dritte mittelst Tourniquet gestillt. Eine fünfte Blutung stellte sich 10 Tage nach der vierten ein, als der Patient durch ein grosses Feuer im Nachbarhause erschreckt vom Lager plötzlich aufsprang. Da als Ort der Blutungen ein grosser Eiterheerd im Innern der Muskeln ermittelt und das Befinden des Kranken schlimmer wurde, indem er Delirien bekam, das Bein stark anschwoll und verschiedene kleinere Hämorrhagieen eintraten, schritt man am 50. Tage nach der Verwundung zur Amputation des Oberschenkels im untern Drittel. Es ergab die Untersuchung des Unterschenkels zwischen den beiden hinteren Muskelschichten eine grosse aneurysmatische Erweiterung der Arteria und Vena tibialis posterior, rings umher mehrere mit Eiter gefüllte Fistelgänge, bis in die Nähe der Malleolen reichend, neue Eiterheerde in den tie-

fen Muskeln und zwischen ihnen und dem Lig. interosseum. Die Operation verlief günstig und innerhalb der nächsten 2 Monate verlor sich auch die Atrophie der Daumenmuskeln und die livide Färbung der Hand, die jedoch schwächer als die andere blieb. Auch die Ptosis verschwand.

Preyer bezeichnet nach Winkelmessungen von Prof. v. Rath in Bonn das *schwefelsaure Curarin* als in Octaëdern krystallisirend. Das Blut verhält sich spectroskopisch wie das in Kohlensäure erstickter Thiere, und ist deshalb, wie man längst weiss, bei Abwesenheit jeder andern Veränderung die künstliche Respiration das beste Mittel, das man bei etwaigen Vergiftungen anzuwenden hat, sobald das Athmen langsamer wird.

14. Rubiaceae.

Cinchona L. — *Zur Pharmacologie und Toxicologie des Chinins, Chinidins und Cinchonins*, von W. Bernatzik (Wien. med. Wschr. 40—42. 99—104).

Da man wegen der Schwerlöslichkeit sämmtlicher Chininsalze, auch des sauren schwefelsauren Chinins, in Wasser mit den gebräuchlichen Spritzen nicht viel mehr als 1 Gr. auf einmal subcutan injiciren kann und aus der von H. Rosenthal vorgeschlagenen Solution von 1 Th. Chininum bisulfuricum auf 6 Th. Wasser, wenn die Injection nicht bei gehöriger Wärme geschieht, das Salz rasch auscrystallisirt, was durch den für Kranke uuangenehmen Zusatz von Säure nicht gehindert wird, schlägt Bernatzik vor, *Aether als Solvens* des *reinen* (amorphen) *Chinins* zu benutzen, aus dem selbst bei starker Concentration der Lösung keine Chininausscheidung stattfinden, welcher vielmehr erst bei völligem Verdunsten das Chinin als harzige, anfangs weiche, später starre Masse zurücklässt. Aether wirkt viel weniger reizend als verdünnte Säuren, Alkohol oder Chloroform; die innige Verbindung mit dem harzigen Chinin hemmt seine Diffusion, eher könnte noch das allmählig harzig erstarrende Chinin die Umgebung der Injectionsstelle reizen. Die durch Lösen, Filtriren und Verdunsten bis zu einem gewissen Concentrationsgrade erhaltene ätherische Lösung, deren Verdunsten bei gutem Verschlusse nicht zu befürchten ist, enthält in 1 Ccm. 0,5 Grm. Chinin (entsprechend 0,67 Grm. schwefelsauren Chinins) und können mit einer gewöhnlichen Spritze nahezu $5\frac{1}{2}$ Gran Chininum purum $= 7\frac{1}{3}$ Gr. sauren schwefelsauren Chinins injicirt werden. — In Bezug auf das *Chinoidin* ist Bernatzik der Ansicht, dass dasselbe als chemisch identisch mit dem Chinin auch dessen Wirksamkeit besitze und dass dessen Misscredit hauptsächlich auf dem Umstande beruhe, dass statt reinen Chinoidins die abgedampfte Mutterlauge der China-Alkaloide als solches im Handel ist. Eine Prüfung des in Wien käuflichen Chinoidinum purissimum nach dem Verfahren von de Vry (Kochen von 9 Th. mit einer verdünnten Lösung von 2 Th. neutralem oxalsaurem Ammoniak, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, Zusatz

von Wasser nach dem Erkalten, wenn sich die Lösung bei Wasserzusatz noch trübt, Fällen mit überschüssiger Natronlauge, Auswaschen des Niederschlages mit destillirtem Wasser und Trocknen bei 100°) ergab, dass dasselbe sehr verfälscht war, so dass eine Sorte nur 4½, eine andre 52% enthielt. Ein sehr reines Chinoidin liefern jetzt auswärtige Fabriken von gelbbrauner Farbe, das zerstossen und gesiebt ein gelbbraunes Pulver gibt, als „Chininum purissimum in Rollen — in verdünnter Säure vollständig löslich.“ Das als Chinoidinum siccum in Tafeln vorkommende ist etwas dunkler und enthält 50%; die Sorte mit 4½% war schwarz, beim Bruche asphaltartig glänzend, gepulvert dunkelrothbraun, so dass einigermasssen die Farbe den Werth des Präparates beurtheilen lässt. Die von Heyningen als Chinoidinsalze angegebenen crystallisirten und farblosen Verbindungen gehören zum Chinidin; die Chinoidinverbindungen siud amorph, braun, sehr hygroskopisch und sehr bitter, lösen sich äusserst leicht, schon in gleichen Theilen Wasser und eignen sich zu subcutaner Injection sehr. Bernatzik will sie auch innerlich statt der Tinctura Chinoidini angewendet wissen und empfiehlt auch das seiner geringen Löslichkeit wegen nur wenig bittre Chinoidin selbst in Pulverform zu appliciren. — In der Absicht, ein wirksames Desinficiens zu innerlicher Anwendung zu gewinnen, verband Bernatzik die *Carbolsäure* mit dem Chinin. Das *carbolsaure Chinin*, eine Verbindung von 2 Aeq. der Säure und 1 Aeq. Chinin, welche sehr geringe Schärfe, dagegen starke Bitterkeit besitzt, wird erhalten durch Lösen von 60 Th. Carbolsäure und 100 Th. Chinin in 300 Th. höchst rectificirtem Weingeist, Filtriren, Abdestilliren bis auf ¼ und Eindampfen des Rückstandes bei gelinder Wärme im Wasserbade bis zur Terpenthinconsistenz. Aus letzterer Masse wird im erwärmten Mörser mit der Hälfte des Gewichtes eines bittern Extracts (Extr. Calami) und Pulv. Cass. cinnam. q. s. eine Pillenmasse gefertigt. Nach den Versuchen von G. Braun, der das Präparat mit Vortheil bei Puerperalfieber und von Duchek, der es bei mehreren Typhösen und 1 Pyämischen versuchte, verursachten Pillen, die 1 Gr. Chinin und 0,6 Gr. Carbolsäure enthielten, zu 6—10 Stück pro die, alle 2 Stunden verabreicht, nicht die geringsten Beschwerden.

Bernatzik hat weiter seine Forschungen darauf gerichtet, welche Salze der Chinaalkaloide sich passend zu *hypodermatischen Injectionen* in der Weise verwenden lassen, dass grössere Mengen auf einmal eingespritzt werden können. Bezüglich der schon oben erwähnten *Chinoidinsalze*, die als höchst leicht löslich, selbst in vollständig neutralem Zustande von vornherein als zu dem angegebenen Zwecke sehr geeignet erscheinen, macht Bernatzik darauf aufmerksam, dass stark gesättigte Lösungen der Chinoidinsalze noch eher und in höherem Grade eine entzündliche Reaction, Abscessbildung und selbst Gangränescenz an den Einstichstellen veranlassen als die der sauren Chinin- und Chinidinsalze selbst bei einigen Säureüberschuss. Nach Bernatzik ist für das Eintreten der unangenehmen Localwirkung die überschüssig zugesetzte freie Säure

bei weitem nicht von der Bedeutung, wie die Menge und der Concentrationsgrund der jedesmal injicirten Lösung, und sind es vielmehr die unter dem Einflusse der alkalischen Exhalate innerhalb der Bindegewebsräume harzig erstarrenden Massen der China-Alkaloide, welche Abscesse und brandiges Absterben der Haut herbeiführen. Bernatzik räth daher den zu Einspritzung beim Menschen dienenden Lösungen von Chinoidinsalzen eine schwachsaure Reaction zu ertheilen. Ausserdem studirte Bernatzik in der angeführten Richtung die anerkannt löslichsten Salze des Chinins und Chinoidins, wobei er ermittelte, dass von den neutralen Verbindungen der China-Alkaloide allein das *ameisensaure Chinin* und das *essigsaure Chinidin* Lösungen von dem für hypodermatische Injection erforderlichen Alkaloidgehalte gestatten. Das ameisensaure Chinin ($C_{40}H_{24}N_2O_4C_2HO_3HO$) erhält man leicht, weun man Ameisensäure mit Wasser verdünnt und darin am besten frisch gefälltes Chinin bis zum Neutralisationspunkte auflöst. Es ist im heissen Wasser sehr löslich, krystallisirt jedoch beim Abkühlen heraus, wenn der Wassergehalt der Lösung nicht das acht- oder zehnfache des Salzes beträgt. Doch dauert es geraume Zeit, bevor eine heiss bereitete Lösung des Salzes, z. B. 1 Th. in 3 Th. destillirtem Wasser krystallinisch wieder erstarrt, wodurch es möglich wird sie bis $+20°$ abgekühlt zu injiciren. Ist es zur krystallinischen Ausscheidung gekommen, so darf man nur die Masse durch Einhalten des Fläschchens in heisses Wasser wieder verflüssigen. Das neutrale essigsaure Chinidin erhält man durch Eintragen von Chinidin in gelind erwärmte verdünnte Essigsäure bis zur Neutralisation. Es bildet lange, zarte, seidenglänzende Krystalle, die in der doppelten Gewichtsmenge heissen Wassers sich noch lösen, nach dem Abkühlen sich aber, ähnlich dem ameisensauren Chinin und um so früher wieder bilden, je concentrirter die Lösung war. Das chinasaure und das neutrale weinsaure Chinin erreichen die Löslichkeit der genannten Salze nicht, wohl aber das *saure weinsaure Chinin*, das *saure oxalsaure Chinin*, das *saure milchsaure Chinin* und das *saure schwefelsaure Chinidin*. Letzteres zeigt im Gegensatze zum sauren schwefelsauren Chinin einen ungewöhnlich hohen Löslichkeitsgrad und ist deshalb schwierig krystallisirt zu erhalten. Auf 100 Gew.-Th. neutralen schwefelsauren Chinidins sind 80 Gew.-Th. der officinellen verdünnten Schwefelsäure (1 Gew.-Th. Schwefelsäurehydrat von 1,845 spec. Gew. und 6 Gew.-Th. dest. Wasser) erforderlich, um eine so gesättigte Lösung zu erhalten, dass beispielsweise in je 1Cc.0,500 Gramm Chinidin enthalten sind. Von dem sauren schwefelsauren Chinidin lässt sich eine für hypodermatische Zwecke geeignete Lösung leicht darstellen, wenn man 10 Gran des neutralen schwefelsauren Chinidins in 8 Gran verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen löst und zuletzt tropfenweise so viel Wasser zusetzt, als dem beabsichtigten Gehalte entsprechen soll. Die Menge der Schwefelsäure ist hier kaum so gross, als zur Bildung der Crystalle des sauren schwefelsauren Chinidins erfordert wird, welche denselben Säuregehalt wie das Chininum bisul-

furicum besitzen. Von den sauren organisch sauren Salzen gestattet das Chininum bilacticum die Bildung sehr gesättigter, nicht crystallisirender Lösungen im Wasser, während die Menge der Säure dem Gewichte nach hinter dem analoger Verbindungen steht. Durch Weinsäure lässt sich gleichfalls eine sehr concentrirte Lösung erhalten, allein der Gehalt der Säure stellt sich in diesem Falle ungewöhlich hoch; 100 Gew.-Th. Chinin erfordern über 90 Th. crystallisirter Weinsäure. Trotzdem zeigte sich bei der Application dieser Lösungen bei Hunden keine stärkere locale Reizung als nach Anwendung minder saurer Lösungen von gleichem Chiningehalte.

Bernatzik fand, dass keine Säure die Löslichkeit aller Chininsalze in dem Grade fördert und deren crystallinische Ausscheidung mehr hemmt als die Chlorwasserstoffsäure und schlägt deshalb vor zur Bildung gesättigter Chininlösungen für hypodermatische Zwecke statt der Schwefelsäure die *Salzsäure* zu verwenden, deren Vorzüge er dahin zusammenfasst:

1. dass zur Umwandlung des neutralen schwefelsauren oder eines anderen Chininsalzes in ein saures Salz von Salzsäure eine geringere Menge als von Schwefelsäure benöthigt wird;
2. dass die Salzsäure im Allgemeinen nicht so reizend, wie die Schwefelsäure wirkt;
3. dagegen Lösungen von so hohem Chiningehalte ermöglicht, dass selbst je 1CC derselben 0,500 Gramm und mehr von dieser Base besitzen können, während so hoch gesättigte bei Anwendung von Schwefelsäure sich nur dann bewirken lassen, wenn diese Säure in einem Ueberschusse gebraucht wird, der weit über das Schwefelsäurequantum des sauren Salzes hinausgeht.

Man kann ex tempore zu jeder Zeit aus 10 Gran Chininum sulfuricum und 7 Gran Acidum hydrochloricum dilutum mit 13 Gran Wasser eine Lösung in dem Verhältniss von 1—2 oder eine noch gesättigtere, bis zu dem früher angegebenen Concentrationsgrade bilden.

Durch die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erklärt sich auch die Verhinderung der Ausscheidung des sauren schwefelsauren Chinins aus hoch concentrirten Lösungen bei Anwesenheit von *salzsaurem Morphium*. Bernatzik wies nach, dass das salzsaure Morphin die Crystallisationsfähigkeit des Chininum bisulfuricum aufhebt, wenn es selbst in eine so concentrirte Lösung dieses Salzes, wie beispielsweise die von 1 Th. in 3 Th. heissen Wassers eingetragen wird. Versuche lehrten ihn, dass auf 10 Gran Bisulfas Chinini wenigstens 1 Gran Morphium hydrochloricum gehört, um die crystallinische Ausscheidung des Chininsalzes zu hindern, während grössere Dosen bis zu 5 Gran von ersterem noch immer und leicht von der Lösung des sauren Chininsalzes aufgenommen werden, ohne selbst bei dem oben angegebenen hohen Concentrationsgrade die Crystallisation eines dieser Salze bei guter Verwahrung zu veranlassen.

Endlich hat Bernatzik noch eine Reihe von Salzen verschiedener Chinaalkaloide, nämlich das weinsaure Chinin, das durch

Salzsäure angesäuerte schwefelsaure Chinin, das saure schwefelsaure Chinidin, das ameisensaure Chinin, das essigsaure Chinidin, das saure salzsaure Cinchonin und verschiedene Verbindungen des Chinoidin geprüft, welche er sämmtlich in hypodermatischer Injection in Anwendung brachte. Diese Versuche ergaben, dass 1) die Zusammensetzung der Chininsalze ohne Einfluss auf die Allgemeinwirkung ist, da weder in Bezug auf Verlauf nach Art und Intensität der Erscheinungen ein Unterschied bemerkbar war und 2) dass die Höhe des Wirkungsgrades lediglich von der Quantität des zur Zeit zur Einwirkung gelangenden Chinins abhängt, dass es sonach, wenn man von dem differirenden Procentgehalte der verschiedenen Salze an Chinin absieht, gleichgültig ist, welches Präparat zur Anwendung gelangt. Das Chinidin und seine Salze scheinen nicht in physiologischer, sondern nur in toxischer Beziehung verschieden zu sein und stellte es sich heraus, dass 100 Milligrm. für je 1 Kilogrm. Körpergewicht den Tod veranlassten, während 110 Milligrm. Chinin für je 1 Kilogrm. trotz der Intensität der Zufälle den Tod nicht zur Folge hatte. Eine der constantesten Erscheinungen war häufiges und angestrengtes Erbrechen. Es fehlte nie, sobald die Dosis für je 1 Kilogrm. des Körpergewichtes 50 Milligrm. erreichte. Selbst nach fast tödtlichen Dosen blieben die Thiere am Leben, wenn sich bald ausgiebiges Erbrechen einstellte, wobei sehr zähe, schaumige Schleimmassen ausgelehrt wurden, in denen keine Spur des Alkaloids zu finden war. Was die localen Wirkungen betrifft, so geht aus den vorliegenden Versuchen deutlich hervor, dass Lösungen der sauren Chinin- und Chinidinsalze (das saure weinsaure Chinin, das durch Salzsäure angesäuerte schwefelsaure Chinin und das saure schwefelsaure Chinidin) selbst bei einigem Säurenüberschusse weder Abscessbildung noch überhaupt ein entzündliches Infiltrat zur Folge hatten, so lange die Menge der injicirten Base sich nicht über $3^1/_2$ Gran erhob, was 4,7 Gran = 0,343 Gramm schwefelsauren Chinins entspricht, während weit niedrigere Dosen neutraler Salze (ameisensaures Chinin und essigsaures Chinidin) jene localen Zufälle herbeiführten. Die Versuche mit Chinoidinsalzen lieferten den Beweiss, dass das chemisch reine Chinoidin sich im Betreff der Wirkungsweise wie auch in Bezug auf die Höhen der toxischen Dosis wesentlich nicht unterscheide, und dass mithin das Chinin und seine Isomeren — das Chinoidin und Chinidin — nicht bloss chemisch, sondern auch physiologisch und allem Anscheine nach auch therapeutisch mit einander übereinstimmen. Die tödtliche Dosis gibt Bernatzik als 120 Milligrm. auf 1 Kilogrm.

Die Versuche mit Cinchonin zeigten Verschiedenheiten in der qualitativen und quantitativen Wirkung des Stoffes gegenüber dem Chinin und seinen Isomeren. Da nach Injection von Cinchonin der Tod erst nach Eindringen von 160 Milligrm. auf je 1 Kilogrm. erfolgte, während 113 Milligrm. bei einem sehr jungen Hunde und 122 Milligrm. bei einem älteren Thiere denselben noch nicht bewirkten, so kann die tödtliche Dosis auf 150 Milligrm. per 1 Ki-

logrm. geschätzt werden, wofür noch der Umstand spricht, dass die Einwirkung von 50 Milligrm. für 1 Kilogrm. weit hinter der nach Application der Chinin-Isomeren zurückblieb. Arithmetisch lässt sich das Verhältniss der tödtlichen Gabe und demgemäss das der Wirkungsweise des Chinins und seiner Isomeren im Vergleiche zum Cinchonin durch die Zahlen 150 : 120 oder 4 : 5 ausdrücken — als die durchschnittlichen Werthe, welche die Anzahl von Milligr. der betreffenden Basen für je 1 Kilogrm. Körpergewicht anzeigen. Bei vergleichender Prüfung der Symptome fällt zunächst der protrahirte Verlauf der Cinchoninintoxication neben stürmischem Auftreten und Intensität der Erscheinungen auf. Auf Einspritzungen von Cinchonin kam es nur ausnahmsweise zu geringem, spät sich einstellenden Erbrechen, dagegen floss den Thieren auf der Höhe der Intoxication fortwährend zäher Schleim aus dem Munde. Anderseits erreichten die nervösen Symptome eine so bedenkliche Höhe und liessen einen Grad von Apathie und Prostration der Kräfte zurück, die nie zuvor nach Chininbasen beobachtet wurde. Die Einwirkung dieser letztern auf den Organismus war stets eine acutere, rascher zum Tode führende.

Zur Wirkung des Chinins auf niedere Organismen und Blut, von Carl Binz (Centralbl. f. d. med. Wissensch. No. 20. Archiv für mikroskop. Anatomie. Bd. III. p. 383), H. Herbst (Literaturverz. 85) und C. Scharrenbroich (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 52). Nach Binz ist das für höhere Thiere relativ wenig giftige Chinin für Infusorien und Schimmelpilze ein höchst wirksames Gift, das z. B. Strychnin und Morphin bei weitem übertrifft. Dasselbe tödtete, in einer Verdünnung von 1 : 400 Paramaecium sofort, bei $^1/_{1000}$ in 2 Minuten und bei $^1/_{10000}$ in 2 Stunden, nachdem sich schon nach 5 Minuten beginnende Lähmung bemerkbar machte; später quollen die Thierchen auf und zerflossen zu Detritus. Salzsaures Morphin bei $^1/_{60}$ und salpetersaures Strychnin bei $^1/_{100}$ werden vom Paramaecium 1 Stunde und (Strychnin) 2 Minuten lang ertragen; Salicin erwies sich zu $^1/_{20}$ als ganz indifferent. Auch Monas crepusculum, Vibrio lineola wurden durch Chinin eher getödtet als durch gleich concentrirte Lösungen von übermangansaurem Kali, durch Sublimat und Liquor chlori. Seit man durch Pasteur's Untersuchungen die niederen Infusorien als Ursache der Fäulniss anzusehen gewohnt ist, liegt es nahe auch die schon von den alten Pharmacologen vielfach hervorgehobene antiputride Eigenschaft das Chinin auf die Tödtung der Infusorien zu beziehen. In dieser Hinsicht hat Herbst Versuche angestellt, welche zur Evidenz darzuthun scheinen, dass das Chinin solche antiseptische Wirkung in hohem Grade, aber nur bei angemessener Concentration der Lösung besitzt. Zusätze von $^1/_2$—5 Gr. Salicin auf je 500 Gr. Bohnenmehlaufguss und Heujauche halten die Entwicklung der Fäulniss darin ebensowenig auf, als wenn dieselben ohne jede Beimischung den Einwirkungen der Feuchtigkeit, der Luft und der Wärme ausgesetzt sind, dagegen verhindert ein Zusatz von derselben Menge Chinin auf die gleiche Menge Flüssigkeit sowohl Schim-

melbildung als Geruch in derselben, bis auf ein Minimum. Sämmtliche von Herbst benutzte Infuse waren nach 22 Tagen eingetrocknet, von Schimmel fast ganz aufgefressen und von Monas, Vibrio und Bacterium wimmelnd, nur das mit Chinin (3:500) versetzte und das nächste (2 : 500) Präparat zeigten keinen fauligen Geruch und nur Vibrionen und Monaden unter dem Mikroskope. Wurde Chinin im Verhältniss von 1 und 2 : 500 zugesetzt, so fanden sich verkümmerte Algenbildungen, einige Monaden und Vibrionen; weiter überzeugte sich Herbst, dass Morphin und Strychnin in ihrer Wirkung auf faulende Substanzen hinter derjenigen des Chinins bedeutend zurückblieben.

Die Studien von Herbst und Binz, wonach besonders Thiere mit exquisiter Protoplasmabewegung: Actinophrys Eichhornii, die Amöben des süssen Wassers und Vorticella composita durch Lösung von salzsaurem Chinin (von 1:5 bis 1:2) sofort getödtet wurden, indem sie ihre hyalinen Fortsätze verloren, verdunkelt wurden und einschrumpften, während Strychninum nitricum diese Infusorien erst in 3 Minuten, Morphium muriaticum noch viel später tödtet, führten sie zu der Prüfung der Einwirkung des Chinins auf die *Bewegung der weissen Blutkörperchen.* Diese ergab, dass die sogenannte amöboide Bewegung derselben sofort aufgehoben wird, wenn man einen Tropfen einer Lösung von 1 Theil Chinin. muriat. auf 2000 Th. Eiweisslösung zu einem frischen Blutpräparate setzt. Die Zellen erscheinen dann granulirt, während die rothen Blutkörperchen unverändert bleiben. Untersuchungen von Scharrenbroich mit Coniin, Kampher, Veratrin, salpetersaurem Strychnin, Quecksilberchlorid, arsenigsaurem Kali, salzsaurem Morphin, Aconitin, Digitalin, Coffeïn, schwefelsaurem Atropin, essigsaurem Bleioxyd, Kreosot und Terpentinöl führten zu dem Ergebnisse, dass das Chinin in seiner giftigen Eigenschaft auf die Protoplasmabewegungen der farbigen Blutkörperchen nur vom Coniin und im Anfange vom Kampher übertroffen wird. Nachdem in neuester Zeit Cohnheim das Wesen der Entzündung in Auswanderung der weissen Blutkörperchen aus den erweiterten und unversehrten Gefässen in das Bindegewebe hinein, wo sie als Eiterkörperchen liegen bleiben, gesetzt hat, lag es für Binz und Scharrenbroich nahe, die antiphlogistische Wirkung des Chinins am Mesenterium von Katzen und Fröschen zu erforschen, wobei sich ergeben haben soll, dass sowohl nach subcutaner Injection, als nach directer Aufpinselung auf die entzündete Fläche des ausgespannten Mesenteriums durch Anwendung einer Chininlösung — freilich von viel grösserer Concentration als sie in der Therapie gebräuchlich ist — die Eiterbildung auf und im Mesenterium verhindert oder gehemmt wird, und dass die Zahl der weissen Blutkörperchen danach bedeutend abnimmt.

Coffea arabica. — Ueber den Nachweis des *Coffeïns* in Vergiftungsfällen macht A. Strauch (Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmacie. Bd. XVI. p. 174) Mittheilungen nach Versuchen an Katzen, Kaninchen und Meerschweinchen. Es gelang ihm derselbe im Blute und Magen der vergifteten Thiere stets, ebenso im Urin und in der

Galle und zwar mittelst der Schwarzenbach'schen Reaction nach zuvoriger Behandlung mit Chloroform, aber auch nach dem Stas'-schen Verfahren oder nach der Methode von Sonnenschein (Phosphormolybdänsäure), auch an einem in völlige Verwesung übergegangenen Katzenmagen, wodurch das Coffeïn mikroskopisch und chemisch zur Evidenz nachgewiesen. Ueber die toxischen und letalen Dosen des Coffeïn's bei den angegebenen Versuchsthieren macht Strauch folgende Mittheilungen: Der Tod trat bei den verschiedenen Katzen durch 0,25 Grm. Coffeïn nach 35 Minuten, durch 0,375 Grm. nach 28 Minuten, durch 0,5 Grm. nach 20 Minuten ein; 0,25 Grm. wurden zweimal ohne sichtliche Wirkung gegeben. Kaninchen vertrugen 0,25 Grm. gut, sie starben von 0,375 Grm. nach 2 Stunden 11 Minuten und 5 Stunden 30 Minuten; von 0,5 Grm. nach 1 Stunde 22 Minuten und 5 Stunden 33 Minuten.

15. Menispermeae.

Anamirta Cocculus Wr. — *Nachweis des Pikrotoxins*, von H. Köhler (Berl. klin. Wschr. Nr. 47. p. 489). H. Köhler gibt eine neue, leicht und ohne Verlust ausführbare Methode zum Nachweis des Pikrotoxins im Biere an, wodurch die Anwendung der in Laboratorien so unangenehm zu handhabenden bisher vorgeschlagenen Extractionsflüssigkeiten (Amylalkohol, Chloroform) unnöthig gemacht wird. Dies Verfahren, mittelst dessen es Köhler gelang, von 2 Gran in 130 Cubikcentimeter Wasser gelöstem und mit 1020 Cub.-Ctm. Bier vermischten Pikrotoxin mehr als anderthalb Gran wiederzugewinnen, beruht auf der Eigenschaft des in Frage stehenden Körpers, aus der sauren, wässerigen Lösung beim Schütteln in Aether überzugehen, und wird in folgender Weise ausgeführt: Das zu untersuchende Bier wird, bis es deutlich danach riecht, mit Ammoniak versetzt; beabsichtigt man keine quantitative Analyse, sondern nur den Nachweis des Pikrotoxins, so kann man den entstehenden Niederschlag, ohne zu filtriren, sich einfach am Boden des Becherglases absetzen lassen. Ist dies geschehen, so filtrirt man, um das Volumen der Flüssigkeit nicht unnöthig zu vermehren, sehr concentrirte, kochende Bleizuckerlösung so lange, bis eine Probe der filtrirten Mischung sich durch das genannte Reagens nicht mehr trübt, zu, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn, um alles Pikrotoxin aufzunehmen, kurze Zeit mit heissem Alkohol aus, lässt letzteren in die wässerige, bierhaltige Flüssigkeit fliessen, und leitet durch diese vereinigten Filtrate, um überschüssiges Blei fortzuschaffen, so lange Schwefelwasserstoffgas, bis die Mischung deutlich nach letzterem riecht. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nun im Wasserbade zur dünnflüssigen Syrupconsistenz eingeengt, dieser Rückstand in einen mit Glasstopfen versehenen, geräumigen Scheidetrichter gegeben, Aether zugesetzt und anhaltend geschüttelt. Nach dem Absetzen erhält man, da ein Theil der färbenden Substanzen im Bleiniederschlage (Traubenzucker, Dextrin, Stärke,

Gummiarten etc.) enthalten ist und ein zweiter mit dem Schwefelblei herabgerissen wurde, über dem Syrup, eine ungefärbte, klare und durchsichtige Aetherschicht. Ist das Schütteln lange genug fortgesetzt, um erwarten zu können, dass alles Pikrotoxin aus dem durch Essig- und Milchsäure sauren Syrup in den Aether übergegangen sei, so wird letzterer auf bekannte Weise vom Bierrückstande geschieden und der Aether verdunsten gelassen. Das in sternförmig gruppirten Nadeln zurückbleibende Pikrotoxin ist schwach gelblich und durch Spuren der aus dem Biere stammenden Milchsäure verunreinigt. Durch Anfeuchten der Krystalle mit wenig kaltem Wasser, schnelles Abpressen zwischen Löschpapier und einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol werden dieselben ohne Verlust an Material vollkommen rein erhalten.

Zur Erkennung des Pikrotoxins gibt Köhler eine Reihe neuer Reactionen an, welche wir der Hauptsache nach hier folgen lassen.

1. (Unterschied von Veratrin). Löst man Pikrotoxin vorsichtig in vom Rande eines Uhrglases zufliessender concentrirter Schwefelsäure, so resultirt eine gold- oder ockergelbe, fast crocusartige Flüssigkeit. Dieselbe erinnert zwar an die auf analogem Wege gewonnene Auflösung des Veratrins, färbt sich aber nicht wie diese beim Kochen kirschroth, vielmehr wird das Pikrotoxin in der Siedehitze durch die Schwefelsäure verkohlt.

2. (Unterschied von Strychnin). Befeuchtet man nun ein sehr dünnes Glasstäbchen mit Auflösung von zweifach chromsaurem Kali und fährt, nachdem die goldgelbe, bei 1. erhaltene Pikrotoxinlösung in Schwefelsäure auf ein Blatt weisses Papier gesetzt worden ist, darin herum, so bilden sich überall, wo das Bichromat mit der gold- oder ockergelben Flüssigkeit in Berührung kommt, blauviolette, und den bei der Otto'schen Strychninreaction unter gleichen Bedingungen zu Stande kommenden, äusserst ähnliche Streifen, welche confluiren, schmutzig braunviolett, dann braungrün werden, und schliesslich eine apfelgrüne Flüssigkeit entstehen lassen. Letztere lässt mit Wasser verdünnt keinen Bodensatz (etwa von Chromoxyd) fallen. Die so eben beschriebene Reaction gelingt bei Anwendung einiger Sorgfalt stets und sind die widersprechenden Angaben Schmidt's jedenfalls in Anwendung einer zu grossen Menge von Bichromatlösung begründet. Durch das geschilderte Verhalten des Pikrotoxins zu Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali ist dasselbe bei aller Aehnlichkeit der zu beobachtenden Farbenerscheinungen vom Strychnin zu unterscheiden, indem Strychnin sich in Schwefelsäure farblos, Pikrotoxin gelb löst und bei Anwendung des ersteren niemals, auch wenn der Versuch missglückt, eine apfelgrüne Flüssigkeit erhalten wird. Weitere Unterscheidungsmerkmale des Strychnins und Pikrotoxins sind: a) es lässt sich kein chromsaures Pikrotoxin darstellen; b) Pikrotoxin gibt mit Gmelinschem Salz, Rhodankalium, Quecksilberchlorid, Jod-Jodkaliumlösung, Platin- und Goldchlorid und Tannin keine Niederschläge.

3. (Unterschied vom Narkotin). Setzt man zu der goldgelben Lösung des Pikrotoxins in Schwefelsäure 2 Tropfen Salpetersäure, so verschwindet die Farbe sofort. Verdampft man nun unter Schwenken und Blasen die Salpetersäure über einer niedriggeschrobenen Weingeistlampe, so färbt sie sich wieder gelb, und gelingt die sub 2. beschriebene Reaction fast eben so schnell und schön, als wenn keine Salpetersäure zugegeben worden ist.

4. (Unterschied vom Brucin). In concentrirter Salpetersäure löst sich Pikrotoxin farblos. Rührt man jetzt einen Tropfen Bichromat zu, so bekommt man eine mahagonibraune, beim Kochen im Wasserbade und Ammoniakzusatz unverändert bleibende Flüssigkeit. Setzt man der farblosen salpetersauren Pikrotoxinlösung etwas Zinnchlorür bei, so tritt keine Farbenreaction (roth) ein.

5. (Unterschiede vom Morphin). Kocht man eine wässrige Pikrotoxinlösung mit einer ebensolchen von jodsaurem Kali, so wird kein Jod reducirt; verfährt man ebenso mit jodichtsaurem Salz, so färbt sich die Flüssigkeit gleichfalls nicht gelb. Behandelt man die wässerige Solution mit jodsaurem Kali und Chloroform, so scheidet sich keine violett gefärbte Chloroformschicht nach dem Kochen im Wasserbade ab. Pikrotoxin in Wasser gelöst und mit neutralem Liquor ferri sesquichlor. vermischt gibt keine Farbenreaction (blau).

6. (Unterschied vom Atropin). Pikrotoxinkrystalle mit Bichromat von Kali und Schwefelsäure vorsichtig erwärmt entwickeln keinen Geruch nach den Blüthen von Spiraea ulmaria.

7. (Unterschied vom Solanin). Die Auflösung des Pikrotoxins in Natronlauge, mit Silbersalpeter und Ammoniak versetzt, gelatinirt nicht.

8. (Unterschied vom Aconitin, Delphinin, Digitalin). Verdunstet man einige Pikrotoxinkrystalle in einer kleinen, mit der Zange hoch über die Flamme gehaltenen und mit wenig Tropfen officineller Phosphorsäure beschwenkten Schale unter Blasen und Schwenken und Beobachtung der von Otto vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln, so entsteht kein schön violetter, sondern ein schmutzig braun violetter Fleck, während sich ein Geruch nach guter chinesischer Touche entwickelt.

9. (Unterschied vom Digitalin). Löst man Pikrotoxin in Schwefelsäure und fügt einen Tropfen über Brom stehendes Wasser zu, so entsteht die von Grandeau zuerst beobachtete Violettfärbung nicht. Von Digitalin unterscheidet es sich auch durch sein Verhalten gegen Tannin, welches Pikrotoxin nicht fällt.

10. (Unterschied vom Chinin). Die mit Chlorkalk, Ammoniak und Gmelin'schem Salz angestellten Reactionen fallen resultatlos aus.

Ausser in den eben beschriebenen Reactionen weicht das chemische Verhalten des Pikrotoxins auch in folgenden Punkten von demjenigen der stickstoffhaltigen Alkaloide ab:

11. Die wässerige Lösung wird durch kein einziges Metallsalz präcipitirt.

12. Kocht man Pikrotoxin a) mit Millon'schem Reagens, so scheidet sich ein grauer Bodensatz ab; wendet man b) alkoholische Pikrotoxinsolution an und kocht mit überschüssigem Palladiumchlorür, so erfolgt ein beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag von Palladiumoxydhydrat.

13. Löst man Pikrotoxin in Natronlauge und setzt klare Fehling'sche (oder Pavy'sche) Flüssigkeit zu, so wird das Kupferoxyd beim Kochen zu Oxydul reducirt und lagert sich ein röthlich gelbes Sediment beim Stehen ab.

14. Mischt man gepulvertes Pikrotoxin innigst mit 3 bis 5 Theilen reinsten Salpeters, setzt dann 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und macht nun schnell die Mischung durch zugefügte Natronlauge stark alkalisch, so wird sie vorübergehend ziegelroth gefärbt. Diese Reaction ist, da sie mit dem reinsten krystallisirten Pikrotoxin constant gelingt, letzterem, nicht wie Langley angibt, einer stickstoffhaltigen Verunreinigung desselben eigen.

15. Die salzsaure Pikrotoxinlösung wird durch Chlorwasser nicht getrübt und bringt zugesetztes Bichromat keine Farbenänderung derselben hervor.

16. Wird die salzsaure Lösung mit zweifach kohlensaurem Natron vermischt, so bleibt sie klar.

17. Natronhydrat fällt aus der sauren Lösung das Pikrotoxin nicht aus.

18. Die Lösung des Pikrotoxins in Natronlauge wird durch Zusatz von Chlorammoniumsolution nicht verändert.

19. Pikrinsalpetersäure gibt in Pikrotoxinlösungen keinen Niederschlag.

6. Ranunculaceae.

Aconitum. — Johnson (Lancet. Févr. 33) macht uns Mittheilung über einen Fall von Aconitintoxication, wo ein Mensch die für Branntwein gehaltene *Flemingsche Tinctur* versuchte und dadurch seinen Tod herbeiführte. Ueber das verschluckte Quantum weiss man nichts Genaues, doch glaubt man, dass 1 Theelöffel voll oder mehr genossen wurde. Auffallende Symptome wurden nicht beobachtet.

7. Papaveraceae.

Zwei aus England berichtete *Vergiftungen mit Opium* (Pharm. Journ. and Transact. Sept. p. 143. Med. Times a. Gaz. May 4) zeigen wieder, wie vorsichtig die Anwendung dieses Stoffes bei Kindern zu handhaben ist. In dem einen Falle soll der Tod eines 6wöchentlichen Kindes durch 2 Tropfen Opium bedingt sein; in dem andern steht die Dosis nicht fest, wird aber eine grössere gewesen sein, da die Opiumtinctur statt Rhabarbertinctur dispensirt war. In einem von Maschka (Prag. Vierteljahrsschr. Bd. 96. p. 23) mitgetheilten Falle von Selbstmord, wo der Tod etwa 11 Stunden nach

dem Beginne der Erscheinungen eintrat, wurde im Mageninhalte $1/2$ Gran Morphium nachgewiesen; die genommene Dosis scheint 6—7 Gran betragen zu haben.

Aus Britisch und Holländisch Ostindien erhalten wir Nachricht über das *Opiumessen*. In Med. Times and Gaz. (May 18) wird die Aussage des Besitzers einer Opiumrauchbude gegeben, bei dem oft über 50 Personen dem Opiumgenusse fröhnen. Die Angaben über die Art und Weise des Consums sind nicht neu und es ist daraus nur hervorzuheben, dass das Local niemals von Europäern und Parsis besucht wird. Das Opium, welches in Java als Amfioen bezeichnet wird, scheint nach Angaben von van Dissel (Ndlsk. Tijdschrift voor Geneesk. p. 321) in enormen Mengen consumirt zu werden, was sich dadurch ziffermässig belegen lässt, dass dasselbe von der Ostindischen Compagnie eingeführt und an Pächter abgegeben wird. Der Import betrug in einzelnen Jahren 576000 Pfund und der Consum per Kopf 1850 $1/82$ Pfund. Aus dem eingeführten Opium fabriciren die Pächter das sog. *Tjandu* oder *Madas*, ein Extract mit Zusatz von Citronensaft und Zucker, aber auch mit narkotischen Zusätzen, wie den Ketjoebong, den Blättern von Datura ferox und solchen, welche einfach zur Erhöhung des Gewichtes dienen, so Ketang (gebranntem Reis), Gambir, Tari tjandoe (den Ueberbleibseln aus den Opiumpfeifen). Nach van Dissel gibt es kein Thail ($1^1/_4$ Unze) Opium auf Java, das nicht solchen Verfälschungen unterlegen wäre, und häufig betragen die Zusätze $1/4$ der ganzen Masse. Während das Thail des von der Ostindischen Compagnie gekauften Opiums 16 Gulden den Pächtern kostet, verkaufen diese in den zum Opiumverkauf bestimmten Boutiken (Petjandus) $1/2$ Theelöffel des auf die obige Weise bereiteten Tjandue für einen Gulden. In den Rauchbuden, Amfioen-kitten oder Petiken genannt, liegen die Opiumraucher auf der sog. Bali-bali, einer Bank von Bambus, und ziehen den Dampf aus einer eigenthümlichen hölzernen Pfeife, wobei sie sich des Opiums entweder allein oder mit Tabak oder mit den feingeschnittenen Blättern von Ficus septica als Rauchmaterials bedienen. Dissel fand auch, dass Opium sehr viel heimlich in Privathäusern consumirt wird und bemerkt, dass man in Freudenhäusern dasselbe als Verführungsmittel gar nicht selten anwende. Manche Opiophagen gebrauchen als Tagesbedarf nicht weniger als für sieben Gulden, und um sich diese zu verschaffen, wird versetzt und geplündert, wenn es Noth thut. Dass auch die solcher Opiumliebhaberei fröhnenden Javanesen die schädlichen Folgen derselben in der Form der verschiedenartigen Erscheinungen des Meconismus chronicus bekommen, ist selbstverständlich, und namentlich führt sie oft eine chronische Dysenterie zum Tode.

In Bezug auf die Entwöhnung von der schädlichen Leidenschaft macht van Dissel auf den bisweilen sehr günstig wirkenden Gebrauch des Morphiums, sodann auf Pillen eines Englischen Arztes in China, die aus $1^1/_2$ Theilen Opium, 1 Th. Campher und einer genügenden Menge Rad. Gentianae bestehen, aufmerksam, wo-

bei er aber nicht umhin kann, zu bemerken, dass die Opiumraucher fast immer wieder in ihre alte Leidenschaft zurückfallen.

Nachweis des Opiums und der Opiumalkaloide bei Vergiftungen. Von F. L. Winkler (Neues Repertorium für Pharmacie. 35) wird eine tödtlich verlaufene Vergiftung eines einige Wochen alten Kindes durch die wässrige Abkochung eines einzigen ziemlich grossen vertrockneten Mohnkopfes mitgetheilt, bei welcher er im Mageninhalt der Leiche sowohl das Vorhandensein von Morphin als auch von Narcein unzweifelhaft constatirt zu haben glaubt. Der etwa 13 Drachmen wiegende Mageninhalt wurde, da er stark sauer reagirte, ohne weiteren Säurezusatz im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft und der Rückstand dreimal mit je einer Unze heissen Weingeist ausgezogen. Die filtrirten vereinigten Auszüge hinterliessen beim Verdunsten einen fast durchsichtigen, gummiähnlichen, 25 Grm. betragenden Rückstand, welcher sich zum grössten Theile in wenig kaltem destillirten Wasser mit bräunlichgelber Farbe löste unter Hinterlassung einer geringen Menge eines gefärbten Fettes und einer sehr geringen Menge eines gelblichweissen krystallinischen Pulvers, welches sich durch Abschlämmen vom Fett trennen liess. Letzteres erwies sich als leicht löslich in kochendem Wasser und die noch heiss filtrirte Lösung schied beim langsamen Verdunsten nach und nach einige sehr feine Kryställchen aus, welche sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie reinstes *Narcein* verhielten. Die von dem aus Fett und Narcein bestehenden Rückstand abfiltrirte wässerige Flüssigkeit wurde bis zum Gewicht von 200 Grm. mit Wasser verdünnt und die Hälfte davon mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Bei gelindem Erwärmen schied sich daraus an den Wandungen des Schälchens ein deutlich krystallinischer Anflug aus, welcher nach dem Abwaschen mit Wasser und dem Umkrystallisiren aus Weingeist gut ausgebildete characteristische mikroskopische *Morphin*-Kryställchen lieferten, die sich gegen Eisenchlorid und Jodsäure in der bekannten Weise verhielten. Die andere Hälfte der wässerigen Lösung färbte sich mit sehr wenig neutraler Eisenchloridlösung sehr bemerklich bläulichgrün, verhielt sich also wie eine verdünnte Morphinsalzlösung. Aus der Intensität der Färbung wurde geschlossen, dass die Gesammtmenge des vorhandenen Morphins etwa $^1/_{20}$ Gr. betrug. Mekonsäure konnte im Untersuchungsobject nicht nachgewiesen werden.

Im Anschluss an die Mittheilung Winkler's berichtet auch L. A. Buchner (Neues Repertorium für Pharmacie. 38) über zwei gerichtlich-chemische Untersuchungen, welche beide ein *negatives Ergebniss* lieferten, obgleich sicher festgestellt wurde, dass in dem einen Falle essigsaures Morphin, im anderen ein Absud von Mohnköpfen genommen war. Buchner wandte beide Male das Stas'sche Verfahren an mit der Modification, dass zum Ausschütteln der ammoniakalischen Lösungen Chloroform und im zweiten Falle nach dem Chloroform auch noch Amylalkohol angewandt wurde. Chloroform und Amylalkohol hinterliessen bräunliche Ringe, die weder für sich noch nach dem Befeuchten mit salzsäurehaltigem

Wasser bitter schmeckten und durch Eisenchlorid nicht blau gefärbt wurden. Auch die Nachweisung der Mekonsäure gelang im zweiten Falle nicht.

M. Kubly (Neues Repertorium für Pharmacie. 202) hat unter Dragendorff's Leitung eine ausführliche Untersuchung über die zweckmässigste Art der Abscheidung der Opiumalkaloide bei forensisch-chemischen Untersuchungen ausgeführt. Kubly unternahm zunächst genaue Bestimmungen über die *Löslichkeit der Opiumalkaloide* in den verschiedenen zum Ausschütteln geeigneten Lösungsmitteln. Vom *Morphin* ist bereits bekannt, dass es in Chloroform, Benzin und Aether (wenigstens im krystallinischen Zustande) so gut wie unlöslich ist. Auch Petroleumäther nimmt kein Morphin auf. Dagegen lösen 100 Th. Amylalkohol von krystallisirtem Morphin in der Kälte 0,260 Th. und 100 Th. Essigäther 0,213 Th. Von amorphem Morphin und bei Anwendung von Wärme lösen beide Flüssigkeiten, namentlich Amylalkohol, erheblich mehr, aber dieser Ueberschuss scheidet sich später wieder ab. Wegen der bedeutenden Löslichkeit des Essigäthers in Wasser lässt sich wässerigen Flüssigkeiten das Morphin damit nicht vollständig entziehen. Bei quantitativen Versuchen wurde mit Hülfe von Essigäther nur etwa die Hälfte des den organischen Versuchsobjecten zugesetzten Morphins wieder gewonnen, während bei Anwendung von Amylalkohol der Ausfall nur 6—8 Proc. betrug. Letzterer verdient daher für die Abscheidung des Morphins den Vorzug vor allen anderen in Vorschlag gebrachten Flüssigkeiten.

Das *Narcein* gleicht in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln im Allgemeinen dem Morphin, jedoch löst es sich in Essigäther nur im Moment des Freiwerdens in geringer Menge, und auch seine Löslichkeit in Fuselöl beträgt nur 0,084 Procent. Da es obendrein in heissem Wasser leicht löslich ist, so lässt es sich einer warmen alkalischen Lösung durch Amylalkohol nur sehr unvollständig entziehen. Bei einem Versuche wurden durch dreimaliges Ausschütteln mit Amylalkohol nur etwa 65 Proc. des angewandten Narceins wiedergewonnen.

Die Löslichkeit des *Narcotins* in Amylalkohol beträgt 0,325 Proc., in Benzin 4,614 Proc. Letzteres verdient für die Abscheidung dieses Alkaloids unbedingt den Vorzug. Bei den angestellten Versuchen betrug der Verlust bei Anwendung von Fuselöl über 10 Proc., während er sich für Benzin beinahe auf Null stellte.

Die Löslichkeitsbestimmungen für *Papaverin*, *Thebain* und *Codein* ergaben, dass 100 Th. Amylalkohol 1,30 Th. Papaverin, 1,67 Th. Thebain und 15,68 Th. Codein, 100 Th. Benzin 2,73 Th. Papaverin, 5,27 Th. Thebain und 9,60 Th. Codein lösen. Diese Verhältnisse sprechen zu Gunsten des Benzins, welches ausserdem, wie der Verfasser angibt, die darin gelösten Basen stets mehr oder weniger in der ihnen zukommenden characteristischen Krystallform hinterlässt.

Bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung auf Opium würde man nun, gestützt auf die angeführten Beobachtungen, nach

Kubly eine Trennung der verschiedenen Alkaloide in folgender Weise bewirken können. Der saure wässrige Auszug wird zunächst, behufs Entfernung fremdartiger Stoffe, einige Male unter Erwärmen mit Benzin extrahirt, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun zweimal in der Wärme durch Schütteln mit $^1/_2$, resp. $^1/_3$ Vol. Benzin ausgezogen. Die vereinigten Benzinauszüge werden durch Schütteln mit destillirtem Wasser gereinigt, darauf die in denselben gelösten Alkaloide durch dreimaliges Schütteln mit neuen Mengen sauren Wassers in dieses übergeführt. Der saure Auszug wird nochmals ammoniakalisch gemacht und wiederholt in der Wärme mit Benzin ausgeschüttelt. Der so erhaltene Benzinauszug enthält die 4 Alkaloide Narcotin, Papaverin, Thebain und Codein, während Morphin und Narcein als in Benzin unlösliche Substanzen in der ersten alkalischen Flüssigkeit enthalten sind. Zur Trennung der beiden letzteren wird diese zweimal unter Erwärmen mit Amylalkohol extrahirt, der Auszug mit saurem Wasser geschüttelt und dieses nach der Neutralisation mit Ammoniak zweimal mit warmem Amylalkohol ausgeschüttelt. Letztere hinterlässt beim Verdunsten nun alles Morphin mit einem kleinen Theile des Narceins, welches von jenem durch Behandlung mit wenig warmem Wasser getrennt werden kann. Die grössere Menge des Narceins steckt in den beiden alkalischen Flüssigkeiten und wird daraus gewonnen, indem man sie zur Trockne verdampft und den Rückstand zweimal mit wenig absolutem Alkohol extrahirt. Die Trennung der 4 in Benzin löslichen Alkaloide lässt sich in der Weise bewirken, dass man das Gemenge zunächst mit wenig kaltem Amylalkohol behandelt, welcher das Codein leicht löst, die übrigen Basen aber nur in höchst geringer Menge aufnimmt. Aus dem rückständigen Gemenge werden nun in der Kälte durch essigsäurehaltiges Wasser Papaverin und Thebain ausgezogen, während das Narcotin ungelöst zurückbleibt. Die Trennung des Papaverins vom Thebain kann in einer schwefelsäurehaltigen Lösung beider durch Jodwismuth-Jodkalium bewirkt werden, welches nur das Thebain fällt.

Auch über die *Specialreactionen der Opiumalkaloide* enthält die Arbeit Kubly's beachtenswerthe Mittheilungen. Bezüglich des Morphins wird hervorgehoben, dass die vielfach so hochgestellte Eisenchlorid-Reaction nur dann gelingt, wenn das Morphin in grosser Reinheit und in concentrirter Lösung vorhanden ist. Das Verhalten des Morphins gegen Jodsäure habe als Reaction nur relativen Werth, da bekanntlich auch andere stickstoffhaltige Körper die Reduction dieser Säure bewirken. Auch die Erdmann'sche Reaction mittelst salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Jahresb. f. 1861 146) sei mangelhaft und gelinge nicht immer. Dagegen müsse die von Referenten angegebene Probe (Jahresb. f. 1863. 212), welche auf dem characteristischen Verhalten beruht, das eine auf 100—150° erhitzte Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten gegen Salpetersäure (Chlorwasser, unterchlorigsaurem Natron u. a. K.; Referent gibt einer wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natron den Vorzug vor der Salpetersäure, da

sie bei Anwendung von unreinem, durch organische Substanzen bräunlich gefärbtem Morphin die violette Färbung deutlicher hervorruft als Salpetersäure) zeigt, als eine unfehlbare und ungemein empfindliche bezeichnet werden. Zur Prüfung auf Narcotin wird das vom Referenten (Jahresb. f. 1863. 212) beobachtete Verhalten desselben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure empfohlen. Mit Fröhde's Morphin-Reagens, einer Lösung von molybdänsaurem Natron in Schwefelsäurehydrat (vgl. Jahresb. f. 1866. 261) färbt sich Narcotin prachtvoll grün und gibt eine eben solche Lösung, die ihre Farbe längere Zeit hindurch beibehält. Narcein färbt sich damit braungelb und löst sich darin zu einer olivengrünen Flüssigkeit. Codein löst sich darin farblos auf, aber die Lösung nimmt allmälig eine bläuliche und zuletzt eine intensiv blaue Färbung an. Papaverin gibt mit dem Reagens eine wenig intensive violett-blaue, lange diese Färbung behaltende Lösung. Thebain löst sich darin wie in reiner Schwefelsäure zu einer orangerothen Flüssigkeit.

Auch das Verhalten der allgemeinen Alkaloid-Reagentien ist von Kubly für die Opiumalkaloide geprüft worden, soweit es noch nicht bekannt war. Phosphormolybdänsäure, welche bekanntlich Morphin hellgelb und flockig, Narcotin bräunlichgelb und flockig, Codein bräunlich voluminös fällt, gibt mit Thebain und Papaverin gelbflockige Fällungen, mit Narcotin nur aus concentrirten Lösungen einen bräunlichgelben, harzig werdenden Niederschlag. Antimonphosphorsäure, welche nach Schulze verdünnte Morphinlösungen nicht fällt, mit Narcotin einen gelblichweissen flockigen Niederschlag, mit Codein eine schmutzig weisse Trübung erzeugt, fällt nach Kubly Thebain weiss und gallertartig, Papaverin weiss und käsig, Narcein dagegen nicht. Jodquecksilberkalium gibt mit Morphin einen weissen gallertartigen Niederschlag, mit Narcein eine weisse, bald zu holzartigen Klumpen zusammenballende Trübung, mit allen anderen Basen des Opiums weisse käsige Fällungen. Platinchlorid erzeugt mit Narcein nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen, mit allen anderen Opiumbasen sogleich einen hellgelben flockigen Niederschlag. Quecksilberchlorid fällt nur das Thebain weiss und kleinflockig und trübt Papaverinlösungen. Goldchlorid gibt mit Narcotin und Papaverin hellgelbflockige, mit Thebain und Codein fleischfarbige, mit Narcein und Morphin gelbbräunliche, harzig werdende Niederschläge. Jodtinctur fällt sämmtliche Opiumalkaloide schon aus sehr verdünnten Lösungen kermesfarbig. Gerbsäure endlich erzeugt mit Narcotin, Papaverin und Thebain reichliche weissflockige Niederschläge, während sie auch concentrirte Lösungen von Morphin, Codein und Narcein nur weiss trübt.

Als *neue Morphiumreactionen* gibt Horsley (The Toxicologists guide p. 13) folgende an: Heisse essigsaure Morphiumlösung mit wenigen Tropfen Silbernitrat gemischt reducirt letzteres zu metallischem Silber; beim Filtriren zeigt sich auf Zusatz von Salpetersäure die blutrothe Färbung. Hierdurch soll sich Morphium

von jedem andern Alkaloid unterscheiden. Man kann durch die Reaction $^1/_{200}$ Gr. Morphium nachweisen. Morphiumlösung mit Lösung von Ferridcyankalium versetzt nimmt in wenigen Stunden eine kirschrothe Farbe an.

18. Caryophylleae.

Saponin, Toxicologie von E. Pelikan (Gaz. méd. de Paris. No. 45. p. 687). Pelikan studirte die Wirkung verschiedener Arten von Saponin, nämlich *Githagin* aus Agrostemma Githago, *Saponin* aus Quillaya Saponaria und *Senegin* aus Polygala Senega, wobei er fand, dass sämmtliche Stoffe qualitativ in gleicher Weise giftig sind, während sich allerdings quantitativ Differenzen ergaben, indem das Githagin am stärksten und Senegin am schwächsten wirkte. Die von ihm erhaltenen Resultate stellt er in folgender Weise zusammen: 1) Wenn man in das subcutane Zellgewebe der Wade eines Frosches (in der Nähe des Ansatzes der innern Sehne der Gastrocnemii) 1 oder 2 Tropfen Saponin mit Wasser zur Syrupsconsistenz verdünnt eingeführt hat, so nimmt man nach 5 oder 6 Minuten eine beträchtliche Schwäche des vergifteten Gliedes wahr. 2) Diese Schwäche ist von dem Verschwinden der Reflexbewegungen begleitet, welche man nicht mehr durch mechanischen, chemischen oder elektrischen Reiz auf der vergifteten Pfote des Thieres hervorzubringen im Stande ist. Mann kann dann diese Pfote in Stücke schneiden, ohne dass der Frosch ein Zeichen des Schmerzes oder der Sensibilität zeigt. 3) Wenn man den Nervus ischiaticus der vergifteten Seite untersucht, sieht man, dass sein Vermögen Muskelcontractionen hervorzurufen, beträchtlich geschwächt ist und bald darauf vollkommen verschwindet, so dass die stärksten inducirten Ströme auf den Nerv gerichtet Contractionen in den Muskeln, welche die Wirkung des Giftes erlitten haben, nicht mehr erwecken. Reizt man jedoch die obere Parthie des Nerv. ischiaticus, so nimmt man wahr, dass sein Vermögen, die Muskeln, welche vor dem Gifte geschützt sind, zu irritiren, vollkommen erhalten ist, und durch diesen Reiz provocirt man auch die stärksten Contractionen der Muskeln des ganzen Körpers, von Zeichen des Schmerzes begleitet. 4) Unmittelbare Galvanisation der vergifteten Muskeln zeigt, dass ihre Reizbarkeit von dem Beginne der Wirkung des Giftes an bedeutend geschwächt ist; sie verschwindet bald darauf und wird durch Leichenstarre ersetzt. 5) Unterbindet man die Gefässe eines Gliedes vor seiner Intoxication, so sieht man dieselben Phänomene noch früher auftreten. Die Unterbindung der Aorta nach der Methode Cl. Bernard's beschleunigt ebenfalls die Wirkung des Giftes. Bei gänzlich von dem Körper getrennten Gliedern erlangt man dieselbe Wirkung. Dies ist übrigens ein allgemeines Kennzeichen aller Muskelgifte, z. B. Upas Antiar. 6) Durchschneidet man den Nerv. ischiad. einer Seite vor der Vergiftung und führt das Gift in das operirte Glied ein, so sieht man die beschriebenen Phänomen in derselben Ordnung aber langsamer

auftreten, und das centrale Ende des Nervs scheint noch längere Zeit hindurch das Vermögen, Muskelreiz hervorzubringen, zu behalten. 7) Die Frösche, welche vorher einer Vergiftung durch Curare unterworfen waren, liefern auch dieselben Resultate in Betreff der localen lähmenden Wirkung der Muskeln, wenn man sie der Action des Saponin unterwirft. 8) Ist die Dosis des Giftes ziemlich bedeutend (4, 5 Tropfen) so treten nach der localen Lähmung auch die Symptome der Schwäche und Paralyse in den übrigen Extremitäten und andern Theilen des Körpers auf. Das Herz steht gleichfalls unter dem Einflusse des Giftes, aber es steht erst nach dem Verschwinden der Reflexbewegungen still. Die nämlichen Phänomene treten ein, wenn das Gift unter die Haut des Rückens oder in den Mund gebracht wird. 9) Applicirt man das Gift in sehr concentrirter Lösung unmittelbar auf das Herz, so steht dies still, obgleich weniger langsam, als wenn man die giftige Substanz in einer gewissen Entfernung von diesem Organe einführt, aber immer bemerkt man gleichzeitig mit der Lähmung desselben beträchtliche Schwäche und das Verschwinden der Reflexbewegungen.

Nathanson (Russisches Arch. der gerichtl. Medicin u. öffentl. Gesundheitspflege. III. Jahrg. 3. Hft.), der das zu den vorstehenden Versuchen benutzte *Githagin* dargestellt hatte, hält dasselbe nicht identisch mit dem Saponin, obschon nahe damit verwandt und gibt 8 Gran als Dosis letalis für Kaninchen an.

19. Leguminosae.

Cytisus Laburnum, Toxicologie von Georg Fischer (Schuchardt's Zeitschr. f. prakt. Hlkd. Hft. 5. p. 408.) Von G. Fischer erhalten wir Mittheilung über die Intoxication zweier Knaben in dem Alter von $2^1/_2$ und $4^1/_2$ Jahren, die von den ihnen zum Spielen gereichten Schoten von *Goldregen* eine unbestimmte Quantität genossen hatten. Nach $^1/_2$ Stunde trat bei dem $2^1/_2$jährigen Kinde Taumeln des Kopfes, Geschlossensein der Augen, ungemeine Blässe des Gesichtes und bläuliche Färbung der Lippen ein, dabei waren Gesicht und Extremitäten kühl. Die Mutter gab ihm schwarzen Kaffee, wonach es einmal erbrach und einschlief. Der Aelteste litt schon nach $^1/_4$ Stunde an Kopf- und Leibschmerzen, Müdigkeit und Unfähigkeit zu gehen. Es erfolgte 4 Mal Erbrechen. Nun wurde ihm schwarzer Kaffee gereicht, worauf er einschlief. Die Genesung trat rasch nach Inf. Sennae comp. ein, doch blieb noch etwas Blässe und Schlaffheit, sowie Mangel an Appetit zurück.

Physostigma venenosum Balf. Zur Toxicologie der *Calabarbohne* haben eine Reihe von Schriftstellern, so A. v. Bezold und Eugen Götz (Centralbl. für die med. Wiss. 16), C. Arnstein und P. Sustschinsky (ebendas. 40), W. Westermann (Lit.-Vz. No. 92) u. A. neue Beiträge geliefert, die aber als rein physiologisch hier keinen Platz finden können. Wir referiren nur über die Arbeit von Thomas Fraser, da diese Alles zusammenfasst, was über die Wirkung überhaupt zu sagen ist und schliessen daran

Mittheilungen von Ebn Watson (Edinb. med. Journ. May. p. 999), da diese eine antidotorische Verwendung der Calabarbohne in Aussicht stellen.

Fraser ist in Hinsicht der Wirkung des Physostigma auf Grundlage sehr umfassender Experimente zu den folgenden Resultaten gelangt:

1) Physostigma wirkt tödtlich auf jedes bis jetzt geprüfte Thier, mit Ausnahme der Eseremotte. Bei Säugethieren und Vögeln tritt der Tod rasch ein, wenn das Gift unmittelbar in den Kreislauf oder in Contact mit einer wunden Fläche gebracht wird. Er erfolgt beinah so rasch, wenn man die Calabarbohne in eine seröse Höhle einführt, dagegen viel langsamer, wenn sie durch die Schleimhäute des Verdauungssystems resorbirt wird. Bei Kaninchen kann der Tod durch Application des Giftes auf die Nasenschleimhaut, in den Gehörgang oder auf die Conjunction eintreten. Die Haut des Frosches widersteht dem Gifte lange, doch wenn es eine beträchtliche Zeit und mit besondern Vorsichtigkeitsmassregeln angewendet wird, so kann man den deutlichen Beweis der Absorption erhalten, obgleich der Tod durch solche Application nie erfolgt.

2) Der Contact des Calabarbohnenextractes mit dem Magensafte eines Hundes 24 Stunden hindurch und bei einer Temperatur von etwas über 35° C. modificirt die Stärke des Giftes nicht im geringsten Grade.

3) Eine grosse Dosis beeinträchtigt rasch bei einem Säugethiere oder Vogel die Herzcontraction und lähmt darauf das Herz. Die Athembewegungen hören schnell auf, aber die Symptome und das Aussehen post mortem sind wie bei dem Tode durch Syncope. Eine solche Dosis in die Unterleibshöhle eines Frosches injicirt, afficirt beinah gleichzeitig das Herz und das Rückenmark und zerstört sehr rasch das Leben der beiden Organe. In diesem Falle sind die motorischen Nerven nur schwach oder gar nicht afficirt und können ihre Leitungsfähigkeit ungefähr 3 Stunden behalten. Der Nachweis der Vitalität der centripetalleitenden Nerven kann so lange erhalten werden als die bestehende Vitalität des Rückenmarkes eine Prüfung der Reflexaction erlaubt.

4) Bei Säugethieren und Vögeln bringt eine mittlere Dosis Symptome von Asphyxie hervor. Bei Fröschen alterirt eine solche Dosis die Function des Rückenmarkes und vermindert die Zahl der Herzschläge und der Athembewegungen; bald darauf hören die letzteren auf. In Zeiträumen, die von anderthalb bis 4 Stunden variiren, werden die motorischen Nerven gelähmt; diese Paralyse begreift ihre Endorgane zuerst und später ihren Stamm. Hieraus darf man nicht folgern, dass der Nerv durch centripetales Fortschreiten des Giftes gelähmt wird. Die sensibeln Nerven behalten ihre Activität wenigstens so lange als die Functionen des Rückenmarkes nicht aufgehoben sind. Das Rückenmark und die motorischen Nerven werden meistens ungefähr zu derselben Zeit gelähmt.

5) Wenn eine kleine, aber doch tödtliche Dosis Calabarbohne einem Frosche dargereicht wird, so sind die Wirkungen dieselben,

wie die oben angeführten, bis sie zu dem Stadium der Lähmung der motorischen Nerven gelangen; hierauf kann ein Zwischenraum von mehreren Stunden verfliessen, ehe die Functionen des Rückenmarks vollkommen suspendirt sind. Während dieses Intervalles ist die tactile Sensibilität der centripetalleitenden Nerven vermehrt, so dass, wenn die Arteria und Vena ischiadica eines Gliedes vor der Application des Giftes unterbunden wird, ein schwaches Berühren der Haut in der vergifteten Gegend, welches vor der Darreichung des Giftes keine Wirkung hervorrief, nun schwache Zuckungen des Beines, dessen Gefässe unterbunden sind, hervorbringt, während ein gewöhnliches Reizmittel, wie Schwefelsäure, überall eine bemerkliche Verminderung in der Reflexbewegung zeigt.

6) Durch noch kleinere Dosen kann bei einem Frosche die Herzaction von 70 auf 8 Schläge in der Minute verringert, seine Athembewegungen vollständig erloschen und die Endorgane der motorischen Nerven gelähmt sein, und doch kann er sich nachher vollkommen wieder erholen. Dies geschieht, wenn 2 Gran Extract einem Frosche von 730 Gran Gewicht gereicht werden.

7) Bei Fröschen werden die willkührlichen Muskeln durch das Gift nicht afficirt und können 3—4 Tage nach der Darreichung desselbeu noch fortfahren auf galvanischen Reiz zu antworten. Der Contrast zwischen diesem und der Wirkung der Calabarbohne auf die motorischen Nerven lässt sich durch Unterbinden der Vasa ischiadica eines Beines am besten demonstriren. Werden die beiden Gastrocnemii mit den daran hängenden Nerven, sobald starker Reiz keine Reflexbewegung mehr bedingt, so gestellt, dass ein inducirter Strom gleichzeitig durch beide Nerven oder Muskeln geht, so ergibt sich bei den Muskeln, dass bei Annäherung der secundären Spirale die Contractionen in beiden Muskeln bei dem nämlichen Strome eintreten, oder bei einem schwächeren Strome an dem vergifteten Beine als an dem nicht vergifteten, was mit der Länge und Dauer der Blutberaubung wechselt. Bei den Nerven dagegen, dass die Muskelcontractionen entweder gleichzeitig oder bei einem schwächeren Strome in dem nicht vergifteten Beine, oder überhaupt allein in dem nicht vergifteten auftreten, was in gleicher Weise mit der Länge der Zeit, die seit Anwendung des Giftes verflossen ist, wechselt.

8) Bei Säugethieren und Vögeln werden die willkührlichen Muskeln in einer sehr bemerkbaren Weise afficirt. In einem früheren Stadium der Vergiftung entstehen schwache Zuckungen, welche sich allmälig über den ganzen Körper ausdehnen und zur selben Zeit an Kraft zunehmen, so dass sie die Respirationsbewegungen beeinträchtigen. Kurz vor dem Tode werden daraus wieder bloss successive Zuckungen, die oft den Gebrauch der Hand erfordern, um ihr Vorhandensein zu entdecken. Nach dem Tode lassen sich, wenn eine Muskelfläche bloss gelegt ist, diese Zuckungen noch beobachten, sie schliessen gewöhnlich verschiedene Muskelbündel zu verschiedenen Zeiten in sich, selten einen ganzen Muskel auf einmal und können bei Säugethieren noch mehr als 30 Minuten

nach dem Tode persistiren. Sie werden durch eine directe Wirkung des Physostigma auf die Muskelsubstanz hervorgerufen, wie dies durch ihr Fortfahren nach der Lähmung der motorischen Nerven, durch ihr Persistiren in einem ausgeschnittenen Muskel und ihr Nichtauftreten in Theilen, welche durch Unterbinden von dem Kreislauf getrennt sind, erwiesen wird.

9) Bei Säugethieren und Vögeln wird die Herzaction, wenn die Dosis gross ist, rasch verlangsamt und hört dann auf. Bei Hunden kann sie um die Hälfte in 3 Minuten verringert werden und in 10 Minuten ganz cessiren. Auch bei Fröschen verursacht eine grosse Dosis in die Bauchhöhle injicirt rasche und vollständige Herzlähmung. Eine geringere Dosis bedingt entweder ein allmäliges Abnehmen, auf welches ein Steigen bis zu einer niedrigeren Höhe folgt, oder ein allmäliges Fallen von 60 oder 70 auf 4 oder 6 Schläge in der Minute, worauf ein allmäliges Wiederkehren zu einem niedrigeren Grade des Pulsschlages (8—20 in der Minute) folgt. In diesem Stadium und noch viele Stunden nachher sind die einzigen Zeichen des Lebens diese verringerte Herzaction und das Vermögen der willkührlichen Muskeln auf galvanischen oder sonstigen Reiz zu antworten. Beim Frosche, wo allein dieses letzte Phänomen beobachtet wurde, kann das Herz 3 oder sogar 5 Tage lang so sich zu contrahiren fortfahren, vorausgesetzt, dass die Temperatur des Zimmers nicht 10 Grad übersteigt. Nach Unterbrechung kann der Galvanismus bisweilen eine Erneuerung der rhythmischen Contractionen verursachen, doch geschieht dies selten und unrhythmische und partielle Contractionen können allein erweckt werden. Aufhören der Herzcontractionen tritt in der Diastole ein, wobei alle Kammern gefüllt sind.

10) Die pneumogastrischen Nerven behalten ihre hemmende Wirkung auf das Herz während der ganzen Zeit, von der Verminderung an bis zur partiellen Wiederherstellung seiner Action. Bald darauf werden sie indess gelähmt, und dies geschieht beinah zur selben Zeit, wo die Affection der motorischen Nerven stattfindet.

11) Durchschneidung der pneumo-gastrischen Nerven, oder Lähmung derselben durch Curare, oder Zerstörung der Medulla oblongata oder spinalis schützt das Herz nicht vor der Wirkung des Giftes.

12) Die Lymphherzen der mit Calabarbohne vergifteten Frösche hören bald auf sich zusammenzuziehen.

13) Bei Kaninchen lähmt eine grosse Dosis die cervicalen Sympathici vor dem Tode des Thieres. Eine kleinere tödtliche Dosis vermindert bloss deren Thätigkeit.

14) Vor dem Stillstande des Herzens können die Beweise des Lebens seiner sympathischen Ganglien erlangt werden, doch da die quergestreifte Muskulatur durch Calabarbohne durch das Blut zugeführt nicht afficirt wird, so müssen wir aus den resp. Symptomen folgern, dass die Thätigkeit des Herzsympathicus wahrscheinlich durch eine grössere Dosis zerstört und durch eine kleinere verringert wird.

15) Die thierische Wärme, sowohl die äusserliche als die innerliche, wird stets bei Kaninchen und Hunden gesteigert, doch nur schwach und für kurze Zeit, wonach sie langsam wieder fällt.

16) Das Verhältniss der capillären Circulation, in der Schwimmhaut des Frosches geprüft, verhält sich folgendermassen: Bald nach der Anwendung des Giftes ziehen sich die kleineren Arterien und Venen schwach zusammen, aber nach einem kurzen Intervalle folgt dieser Contraction eine rapide und permanente Dilatation, bei welcher das Caliber der Gefässe beträchtlich über dem Maximum vor der Vergiftung stand. Diese capilläre Dilatation scheint in dem ganzen Körper zu geschehen, wie dies durch eine eigenthümlich blaue Färbung der willkührlichen Muskeln und des Herzens, eine gleichartige Färbung der serösen und fibro-serösen Gewebe und eine Congestion der Blutgefässe in der Conjunctiva sich kund gibt. Diese Veränderung geschieht auch in einer weniger bemerkbaren Weise bei Vögeln und Säugethieren.

17) Die allgemeinen Resultate der Experimente, in welchen der arterielle und venöse Druck untersucht wurde, waren die, dass der arterielle Blutdruck unmittelbar nach der Darreichung des Giftes zuerst schwach verringert, dann allmälig wuchs, bis er das Maximum erreichte — wenn der arterielle Druck beträchtlich vermindert war — und dann fiel, obgleich allmäliger als der Druck im arteriellen Systeme. Die Zahl der Herzcontractionen, wenn der venöse Druck sein Maximum erreicht hat, war ungefähr $1/3$ der Durchschnittszahl vor der Vergiftung; die Respirationen waren etwas weniger häufig als vorher und die Temperatur wenige Zehntel eines Grades gestiegen.

18) Das Gift verursacht bedeutende Diffusion in den Pigmentzellen der Froschhaut und dadurch sehr markirten Wechsel in der Farbe des Thieres während des Fortschreitens der Symptome.

19) Bei Hunden ist die peristaltische Bewegung der Eingeweide gewöhnlich beim Tode zerstört; sie kann jedoch noch kurze Zeit nachher noch fortdauern. Bei Kaninchen sind die Bewegungen des Darms vor dem Tode gesteigert und dauern meistens noch eine beträchtliche Zeit nachher fort.

20) Die Pupillen ziehen sich in allen Fällen von rascher Vergiftung bei Säugethieren und Vögeln zusammen, doch kann die Contraction schwach und von kurzer Dauer sein und Dilatation dann während des grössten Theiles des Versuches beobachtet werden, besonders, wenn die Dosis eine geringe war. Contraction der Pupille wird auch bei Fröschen hervorgebracht.

21) Calabarbohne wirkt als Excitans des secretorischen Systems, steigert die Thätigkeit der Magenschleimhaut, der Thränen- und Speicheldrüsen.

22) Bei dem Frosche werden die Vergiftungssymptome nicht wesentlich durch Entfernung des Gehirns, oder durch Durchschneidung der Cervicalportion des Rückenmarks verändert.

23) Die künstliche Respiration verhindert bei Säugethieren nach der Anwendung einer toxischen Dosis den Tod nicht. Dies

ist ein nothwendiges Ergebniss der gleichzeitigen Wirkungen des Giftes sowohl auf das Cerebrospinal- als auch auf das sympathische System.

24) Congestionen der inneren Organe treten hie und da auf, doch ist dies keineswegs eine constante Folge einer tödtlichen Dosis.

25) Das Blut ist meistens nach dem Tode dunkel, wird aber arterialisirt, wenn es der Luft ausgesetzt wird; es gerinnt oft locker und unvollkommen, und wenn es mit dem Spectroscop untersucht wird, finden sich die Hämoglobinbänder unverändert. Bei Kaninchen und Hunden demonstrirt die mikroskopische Untersuchung eine constante Veränderung in den gefärbten Blutkörperchen, deren Contouren deutlich gezackt sind. Diese Veränderung wird nicht in dem Blute der Vögel und Amphibien hervorgerufen.

26) Das Gift bringt, auf die Fläche eines Froschgehirns applicirt, keine Wirkung hervor, aber im Contact mit dem Rückenmark entstehen einige Zuckungen in den Extremitäten, worauf Lähmung der Markportion, auf welche es gewirkt hat, folgt.

27) Wenn das Gift auf einen gemischten Nervenstamm in einer concentrirten Form und mit besonderen Vorsichtsmassregeln, um die Absorption durch benachbarte Theile zu verhindern, applicirt wird, so werden zuerst die sensiblen und darauf die motorischen Nerven gelähmt.

28) Die locale Application zerstört die Contractilität der gestreiften und ungestreiften Muskelfasern. Die Herzaction hört auf durch wiederholte Application auf die äussere Fläche des Herzens und auf das Pericardium. Wenn eine geringe Quantität in eine der Herzkammern injicirt wird, folgt beinah unmittelbar Lähmung darauf.

29) Die Blutgefässe werden erweitert, wenn eine Lösung auf die Schwimmhaut des Frosches applicirt wird.

30) Die Wirkungen der Application der Calabarbohne auf das Auge sind: ein etwas schmerzhaftes Gefühl von Spannung in der Ciliargegend, Contraction der Pupille, Myopie und Astigmatismus, häufig mit Congestionen der Conjunctivalgefässe, Schmerzen über dem Auge und Zuckungen der Schliessmuskeln des Auges.

Ebn Watson hat durch einen Africanischen Missionär, W. C. Thompson, der lange an der Westküste von Africa sich aufhielt, mancherlei neue Nachrichten über die mit der Calabarbohne dort ausgeführten Gottesgerichte zur Entscheidung, ob Jemand ein Zauberer sei oder nicht, erhalten, die um so werthvoller sind, als Thompson Zeuge einzelner selbst gewesen ist. Es ergibt sich schon hieraus, dass auch noch in der neueren Zeit solche Ordeale in Africa üblich sind, wenn sie schon, wie Thompson bemerkt, bei Weitem seltner geworden sind und dass hier unter Umständen recht ansehnliche Portionen zerquetschter Bohnen genossen werden können, ohne dass danach der Tod erfolgt.

Aus einer Reihe eigner Versuche an Thieren folgert Ebn Watson, dass die Calabarbohne Paralyse durch Lähmung des Rückenmarks bedinge, wobei er freilich die Lähmung der peripherischen

Nerven kaum in Frage zieht und nur gegen cerebrale Paralyse oder Schwäche überhaupt als Ursache der Lähmung sich ausspricht. Weiter hebt er hervor, dass der Tod der vergifteten Thiere ein asphyktischer sei, und dass der auch von Fraser hervorgehobene Einfluss auf die Secretionen, die dadurch vermehrt werden, eine zweite Hauptwirkung des Giftes sei. Was die Pupillenverengung anlangt, so kommt diese nach Ebn Watson weniger bei Vergiftungen vor, wie er glaubt, weil es sich dabei um eine locale Wirkung auf die betreffenden Nerven im Auge handle, zu denen bei der Intoxication nur unbedeutende Quantitäten gelangen können. Bedeutend soll die Myosis erst werden, wenn die Asphyxie beginnt.

Die Wirkung auf das Rückenmark glaubte Watson therapeutisch benutzen zu können, indem er sie der des Strychnins direct entgegengesetzt (antagonistisch) fand und somit das Mittel sowohl bei Strychnintetanus als bei Tetanus überhaupt indicirt erachtet. Einzelne Thierversuche führten zu dem Resultate, dass nach Verabreichung der Calabarbohne das Strychnin erst später Krämpfe bedingt und bisweilen — der betreffende Fall weist übrigens eine ziemlich kleine Strychnindosis auf, so dass die Schlussfolgerung etwas gewagt ist — nicht tödtet.

20. Terebinthaceae.

Rhus Toxicodendron. — W. Moorman (Amer. Journ. of med. Sc. N. Ser. CII. p. 560. Apr. 1866) berichtet über eine Intoxication durch die *Früchte* von Rhus Toxicodendron, wovon Kinder von 6 und 8 Jahren 12 Unzen genossen und in 2 Stunden Schläfrigkeit, Erbrechen, wobei zuerst die Früchte, dann sehr zähe, weinfarbige Flüssigkeit entleert worden sein soll, später Zuckungen, Delirien, Steigerung der Respirationsfrequenz, Pupillenerweiterung bekommen haben sollten. Es erfolgte nach Darreichung von warmem Wasser und kohlensaurem Natron Genesung beider Kinder, des jüngeren freilich erst nach längerer Zeit.

21. Amygdaleae.

Prunus Laurocerasus L. — Ueber die *Jahreszeit*, in welcher die Kirschlorbeerblätter bei der Destillation das stärkste Kirschlorbeerwasser liefern, hat F. Broeker zu Utrecht (Nederl. Tijdshr. vor geneesk. 2. Abth. p. 81) Untersuchungen angestellt, wonach die grösste Giftigkeit dem Spätsommer zukommt. Ausgewachsene einjährige Blätter liefern am meisten Blausäure. Die Details dieser Arbeit fallen dem Referate über Pharmacie zu.

Amygdalus persica L. — Das Journ. de Chim. méd. (Novbr. p. 572) theilt aus Toulon eine Vergiftung von 3 Kindern durch *Pfirsichkerne* mit, von denen eins in weniger als 1 Stunde starb, während die andern, wie jenes, von heftigen Convulsionen befallen, durch energische Behandlung gerettet wurden.

c. *Thierische Gifte und Arzneimittel.*

1. Myriapoda.

Scolopendra heros. Toxicologie von Wood (Amer. Journ. of med. Sc. Octob. p. 575). Die längst bekannte Giftigkeit der Tausendfüsse wird in Bezug auf die vorgenannte amerikanische, in Texas sehr gefürchtete Species, welche an Grösse allerdings manchen tropischen Arten nachsteht, indem sie bei einer Breite von fast 1 Zoll nur eine Länge von 8 Zoll besitzt, von Wood bestätigt. Die meisten Fälle von Biss durch diese Scolopendraart verlaufen freilich günstig, und der Schmerz legt sich in einigen Stunden, indessen hat Dr. Linceicum, dem Wood seine Mittheilungen verdankt, den Tod eines 4jährigen Kindes nach einem Bisse an der Hand beobachtet. Die Symptome, heftiger sich steigernder Schmerz, der von der Bissstelle über den ganzen Körper sich verbreitete, dann Erbrechen gelblicher Massen, sich mit zunehmender Heftigkeit wiederholend, endlich Convulsionen, entsprechen ebenso wie die mit thalergrossen, lividen Flecken bedeckten emphysemmatöse Haut den Vergiftungen durch den Stich von *Scorpionen*, welche übrigens, wie Linceiçum bemerkt, in Texas nicht giftig sind, oder doch wenigstens keine ernsten Erkrankungen veranlassen. Das amerikanische Verfahren gegen Klapperschlangenbiss hat sich bei der Vergiftung durch Scolopendra nicht bewährt, vielmehr benutzt man in Texas ein zuerst von den Indianern gebrauchtes Decoct von *Tephrosia virginica* mit Milch, von dem man alle 15—20 Minuten eine halbe Tasse, im Ganzen die Abkochung von einer Handvoll der genannten Leguminose, verbrauchen lässt, wonach in etwa 4 Stunden meist die Erscheinungen nachlassen.

2. Reptilien.

Todesursache des Bisses der Cobra di capello (Brit. med. journ. July 8.) — Halford in Melbourne sah nach dem Bisse der Cobra di capello das Auftreten eigenthümlicher, sich in wenigen Stunden zu Millionen vermehrender Zellen, die er als rundlich von $^1/_{1700}$" Durchmesser und mit fast rundem, $^1/_{12800}$" breiten Kerne versehen in dessen Innern bei stärkerer Vergrösserung noch weitere kleine Kügelchen sichtbar werden, beschreibt. Durch Grösse und Gestalt, sowie dadurch, dass bei Application von Magenta an der Peripherie ein kleiner gefärbter Fleck entsteht, unterscheiden sie sich von Eiter- oder weissen Blutkörperchen. Ihre Vermehrung soll auf Kosten des Blutsauerstoffs vor sich gehen, daher Asphyxie resultiren, der vielleicht durch die Inhalation von O vorzubeugen wäre. (Mit der cobra di capello dürfte wohl die Neuholländische Naja porphyrica gemeint sein. Ref.)

Viperngift. Ueber die *physikalischen und chemischen Eigenschaften des Viperngiftes* gibt Viaud Grandmarais (Gaz. des

Hôp. No. 92. p. 365) folgende Mittheilungen: Im frischen Zustande ist das Gift dem Bittermandelöl ähnlich, fast farblos oder schwach gelb gefärbt, beinah ohne Geschmack und Geruch, auch lässt es kein Gefühl von Zusammenziehen oder Stumpfheit auf der Zunge zurück. — Die mikroskopische Untersuchung zeigt nur eine homogene Flüssigkeit, in der bisweilen einige Pflasterepithelien schwimmen. Im trockenen Zustande bietet es keine Crystallisation, sondern nur unregelmässige Risse in der Masse dar; auch ist es gummiartig, obgleich es nicht die chemische Zusammensetzung des Gummis besitzt und klebt wie Firniss an. Wie Kuhpockenlymphe aufbewahrt, besonders aber im Giftzahne behält es einige Zeit hindurch alle seine Eigenschaften. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. Die Hitze bläht das Gift auf, welches nicht eher brennt, als bis es verkohlt ist. Beraubt man es durch Erwärmen der Luft, oder bringt es in an beiden Enden zugeschmolzene Capillarröhrchen, so bleibt es besonders lange unzersetzt. Starke Säuren wandeln es in eine flüchtige Paste um, durch Salpetersäure wird es gelb gefärbt. In wässriger Lösung wird das Gift durch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag ist weiss, doch mit Schwefelsäure bräunt er sich ein wenig. Durch Tannin wird im Gifte ein reichliches, in Ammoniak lösliches Präcipitat bewirkt. Die meisten organischen Säuren lösen es im trocknen Zustunde nicht, noch fällen sie dasselbe aus seiner Lösung. Jod-Jodkaliumlösung gibt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, unlöslich ist es in concentrirtem Alkohol, Alkalien und Oelen, theilweise mischt es sich mit verdünntem Alkohol; grösstentheils ist es in kaltem Wasser, welches leicht eine schwache Trübung dadurch erhält, vollkommen aber in kochendem Wasser löslich. Von Schwefelcyankalium findet sich keine Spur in den Lösungen des Giftes; schwefelsaures Eisenoxyd bringt nicht den rothen characteristischen Niederschlag des Rhodankaliums hervor. Bezüglich der wirksamen Bestandtheile verweist Viaud Grandmarais auf die im Jahre 1843 angestellte Untersuchung von Lucian Bonaparte.

3. Säugethiere.

Eine Vergiftung durch *Italienischen Käse*, welche unter den gewöhnlichen choleriformen Symptomen verlief und den Tod eines Kindes bedingte, während zwei Erwachsene nicht davon starben, ist im Journ. de Chimie médic. (Avril p. 179) mitgetheilt, ohne dass sie zur genaueren Kenntniss der räthselhaften Vergiftung beiträgt.

C) Allgemeine toxicologische Studien.

1) *Ueber eine Bedingung des Zustandekommens von Vergiftungen*, von Ludimar Hermann (Archiv für Anatomie u. Physiol. H. 1. p. 64. H. 5. p. 650). Ludimar Hermann weist auf die

Ausscheidung der Gifte durch Nieren, Haut und Lungen als auf ein bisher nicht immer genug gewürdigtes Moment bei dem Zustandekommen der Vergiftungen hin. Kalisalze und Curarin wirken vom Magen aus deshalb nicht toxisch, weil sie — obschon leicht in die Circulation gelangend — als Stoffe mit sehr geringem endosmotischen Aequivalente auch sehr rasch wieder ausgeschieden werden. Unterbindet man bei Kaninchen die Nierengefässe, so bringen, wie schon früher Cl. Bernard zeigte, sonst unschädliche Dosen von Curare sehr schnell den Tod unter den Erscheinungen der Curarewirkung hervor. Bei strenger Winterkälte, wo die Ausscheidung von Alkohol durch Lungen und Haut gehemmt ist, können geringe Mengen Spirituosa toxisch wirken (Verf. hat selbst 2 apoplectiforme Anfälle unter diesen Umständen beobachtet), und wenn man von 2 mit denselben nicht zu grossen Dosen Alkohol vergifteten Kaninchen eines in der Kälte, das andere in der Wärme hält, tritt bei ersterem rasch tiefer Sopor, der zum Tode führt, bei letzterem nur mässiger, mehrstündiger Sopor ein. Das Ausbleiben der Alkoholwirkung auf den Andes (Pöppig) glaubt H. durch die in Folge des geringeren Luftdruckes leichtere Elimination des Alkohols erklären zu können, obschon Versuche mit Kaninchen in verdünnter Luft kein Resultat lieferten. Bei chronischer Bleivergiftung hält es H. für wahrscheinlich, dass die intercurrenten Exacerbationen, Bleikolik u. s. w. auf Rechnung gestörter Nierenfunction und damit auch unterbrochener Bleiausscheidung zu setzen ist, wofür er auch die Theorie der Gichtanfälle von Traube in das Treffen führt, was aber, wie Ref. sich zu bemerken erlauben muss, mit unserem gegenwärtigem Wissen über die Ausscheidung des Bleis in nicht zu vereinbarendem Gegensatze steht.

2) *Ueber die Beziehungen der Giftigkeit unorganischer Verbindungen zu ihren Atomgewichten*, von A. Rabuteau (Lit. Verz. 13). Rabuteau's an eine Darstellung der toxischen Verhältnisse der Fluorverbindungen geknüpfter Versuch, Gesetze über die relativ giftige Wirksamkeit der elektronegativen und elektropositiven Bestandtheile giftiger anorganischer Verbindungen — von den Differenzen abgesehen, welche die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, Löslichkeit u. s. w. involvirt — aufzustellen, ist hier zwar zu erwähnen, jedoch als ein gescheiterter zu betrachten. Wenn er von den Haloidsalzen (Fluor-, Jod-, Chlor und Bromverbindungen) aus Versuchen an Fröschen, die er in Lösungen von Chlornatrium und analogen Haloidverbindungen brachte, schliessen will, dass *deren Wirkung um so energischer ausfalle, je geringer das Atomgewicht der betreffenden Ametalle sei* (Fl = 19, Cl = 35,5, Br = 78,3, J = 127,1), so widersprechen dem die Versuche gradezu oder mindestens sind die erhaltenen Zahlen, wie lange Frösche in solchen Lösungen leben können, ganz schwankend, weshalb wir sie hier nicht mitzutheilen nöthig halten. Im Gegensatze hierzu glaubt Grandeau nun für die Metalle das Gesetz gefunden zu haben, dass *ihre Giftigkeit in gradem Verhältnisse zu den Atomgewichten stehe*, was sich indessen nicht einmal in einzelnen Gruppen, ge-

schweige denn für die ganze Reihe der Metalle festhalten lässt. So besitzt von den Alkalimetallen das Rubidium ein viel höheres Atomgewicht (85,6) als das Kalium (39), obschon Rubidium in seiner Ungiftigkeit sich dem Natrium (Atgew. 23) anschliesst. Kupfer hat ein viel niedrigeres Atomgewicht als Rubidium und Zink. Da Rabuteau, um das von ihm supponirte Gesetz aufrecht halten zu können, sich entschliessen muss, die Giftigkeit des Chroms zu negiren und die Ungiftigkeit von Molybdän und Wolfram zu bezweifeln, weil in den giftigen Chromverbindungen (chromsaures Kali u. s. w.) und den ungiftigen Molybdän- und Wolframverbindungen (molybdänsaures Natron, wolframsaures Natron) das Metall das electronegative Element darstellt, das Quecksilber für minder giftig als das Blei zu betrachten, in Wismuth das giftigste Matall zu sehen: so sieht man leicht, dass ohne willkürliche Annahmen und Deutungen das vermeintliche Gesetz nicht einmal als eine Regel angesehen werden kann.

3) *Ueber die Abscheidung von Alkaloiden bei forensisch-chemischen Untersuchungen.* Otto ist in der neuesten Auflage seiner „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte" bezüglich der Auffindung der Alkaloide in gerichtlichen Fällen in der Hauptsache bei dem Verfahren von Stas stehen geblieben, welches er indess etwas modificirt und erweitert hat, um seine Anwendbarkeit auch auf Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin auszudehnen, und um die Abscheidung des Morphins sicherer und vollständiger zu erreichen als dies wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether nach dem ursprünglichen Verfahren von Stas möglich ist. Otto lässt den unter Zusatz von soviel (aber nicht mehr) Weinsäure, dass die Reaction entschieden sauer wurde, bereiteten weingeistigen Auszug des Untersuchungsobjectes auf dem Wasserbade verdunsten, den sauren Rückstand in wenig Wasser lösen, nöthigenfalls bis zur nur noch schwach sauren Reaction mit Natron abstumpfen, und dann wiederholt durch Schütteln mit Aether ausziehen. Dieser nimmt färbende Substanzen und eventuell Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin auf. Um letztere darin nachzuweisen, verdunstet man die vereinigten Auszüge zur Trockne und behandelt den Rückstand mit heissem Wasser, welches alle drei Stoffe löst, die färbenden Beimengungen aber meistentheils ungelöst lässt. Gelbe Färbung der wässrigen Lösung deutet auf Colchicin, stark bitterer Geschmack auf Pikrotoxin. Zur weiteren Nachweisung dienen die bekannten Reactionen dieser Körper, und beim Pikrotoxin auch dessen Krystallisirbarkeit. Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und abermals mit Aether geschüttelt, welcher nun sämmtliche hier in Betracht kommende Alkaloide, mit Ausnahme des Morphins, aufnimmt. Letzteres bleibt in der alkalischen wässrigen Flüssigkeit und wird am besten durch Ausschütteln der zuvor schwach mit Salzsäure angesäuerten und darauf schwach ammoniakalisch gemachten Lösung mittelst heissem Amylalkohol isolirt. Der ausgedehnteren Anwendung, welche Erdmann und v. Uslar bei der Ausmittelung der Alkaloide vom Amyl-

alkohol machen (Jahresb. f. 1861. 150), kann Otto namentlich desshalb nicht das Wort reden, weil sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässrigen Flüssigkeiten trenne als der Aether, und weil aus ersterem die Alkaloide nicht so leicht in Krystallen erhalten werden könnten als aus letzterem; auch wage er ihn wegen seiner geringeren Flüchtigkeit nicht für flüchtige Alkaloide zu benutzen.

Desto eifriger plaidirt L. Schachtrupp in seiner Inaugural-Dissertation (Ueber die Anwendung des Amylalkohols zur Darstellung des Morphins und Strychnins, sowie zum Nachweise der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Analysen S. 44—55) für die Methode von Erdmann und v. Uslar, ohne indess neue Data von Erheblichkeit zu bringen. Gegen das von Dragendorff statt des Amylalkohols empfohlene Benzin (Jahresb. f. 1866. 467) macht der Verf. geltend, dass es sich viel schwieriger als ersterer von den damit geschüttelten Flüssigkeiten trenne. Erwähnung verdient noch die Mittheilung, dass es dem Verf. weder mittelst der Erdmann-Uslar'schen, noch mittelst der Sonnenschein'schen Methode gelang, im Magen, der fast leer war, in Herz, Lungen, Gedärmen und Harnblase einer Katze, welche im Verlaufe von 24 St. 15 Gran Morphin bekommen hatte und, als sie dadurch nicht erkrankte (auch nicht erbrach? Ref.), 4—5 St. nach der letzten Darreichung des Giftes getödtet war, auch nur eine Spur Morphin nachzuweisen.

Dragendorff (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1867. Heft 10) hat seine Untersuchungen über die Abscheidung von Alkaloiden in gerichtlichen Fällen fortgesetzt und seine früheren Mittheilungen (Jahresb. f. 1866. 467) vervollständigt und erweitert. Neben den früher von ihm zum Ausschütteln der Alkaloide vorgeschlagenen Flüssigkeiten Benzin und Amylalkohol empfiehlt derselbe jetzt für gewisse Fälle auch Chloroform und Petroleumäther. Letzterer ist der zwischen 35° und 80° siedende Antheil des Erdöls, welcher im Handel zu beziehen ist, da er als Ersatz für Benzin und auch als Brennmaterial (Chandolin) Anwendung findet. Der käufliche ist, sobald er nicht schwefelhaltig ist, in der Regel nach geschehener Rectification aus dem Wasserbade verwendbar.

Nach Dragendorff unterscheidet sich das *Piperin*, welches, wie gleichzeitig mitgetheilt wird, durch blosse Digestion mit schwefelsäurehaltigem Wasser nur in geringer Menge gelöst wird und nur dadurch vollständig in Lösung gebracht werden kann, dass man das getrocknete Untersuchungsobject mit starkem Weingeist extrahirt, von allen weiter unten genannten Alkaloiden dadurch, dass es einer *sauren* Lösung bei 40° durch wiederholtes Schütteln mit Petroleumäther vollständig entzogen wird und aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten in deutlichen Krystallen zurückbleibt. *Caffein*, *Delphinin* und *Colchicin*, denen von nicht alkaloidischen Stoffen auch Digitalin und Colocynthin sich ähnlich verhalten, gehen weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in Petroleumäther über; diese Flüssigkeit eignet sich daher vortrefflich, um alkalische Lösungen, die auf einen dieser Körper untersucht werden

sollen, durch Schütteln damit von Fetten und anderen fremden Stoffen zu befreien. Die schon im letztjährigen Jahresbericht (S. 468) mitgetheilte Angabe Dragendorff's, dass alle drei Alkaloide aus *saurer* Lösung in Benzin übergehen, wird dahin ergänzt, dass Chloroform, Amylalkohol und, für das Caffein, auch Aether dem Benzin ähnlich wirken.

Das *Veratrin* geht nicht aus saurer, wohl aber aus alkalischer Lösung in Petroleumäther über. Dieser ist daher für dieses Alkaloid allen anderen Lösungsmitteln vorzuziehen, denn nicht nur Benzin, sondern auch Chloroform und Aether, namentlich aber Amylalkohol entziehen dasselbe auch sauren wässerigen Lösungen. Die Erdmann-Uslar'sche Methode kann daher von vorhandenem Veratrin höchstens einen Theil, mitunter keine Spur liefern.

Physostigmin und *Theobromin* werden weder sauren noch alkalischen Lösungen durch Petroleumäther entzogen, welcher demnach zur Entfernung fremdartiger Stoffe bei beiden gute Dienste leistet. Ersteres wird am besten aus alkalischer Lösung durch Benzin, letzteres aus nicht zu stark saurer Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt.

Für *Narcotin* sind Benzin und Aether die zum Ausschütteln geeignetsten Flüssigkeiten, da beide dasselbe aus seiner Lösung kaum spurweise, aus alkalischer dagegen vollständig aufnehmen. In Petroleumäther geht dieses Alkaloid aus sauren Flüssigkeiten gar nicht, aus alkalischen nur in sehr geringer Menge über. Dagegen geht es nicht bloss aus alkalischer Lösung leicht, sondern auch aus saurer Lösung allmälig sowohl in Chloroform als in Amylalkohol über. Seine Isolirung kann daher mittelst der Methode von Erdmann und v. Uslar nur unvollständig erreicht werden. — Was die anderen Alkaloide betrifft, so verweist Dragendorff bezüglich des *Morphins* und *Codeins* auf früher Gesagtes und auf die Angaben Kubly's (siehe oben). *Thebain* gleicht im Allgemeinen dem Narcotin, geht aber aus sauren Lösungen in Amylalkohol und Chloroform nur in geringer Menge über. *Papaverin* wird durch Benzin, Aether und warmen Petroleumäther nur alkalischen, durch Amylalkohol und Chloroform allmälig auch sauren Lösungen entzogen. *Narcein* wird nicht von Petroleumäther, von Aether nur aus alkalischen, von Amylalkohol und Chloroform sowohl aus sauren wie aus alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen.

Von nicht alkaloidischen Stoffen gehen *Salicin* und *Syringin* aus sauren und alkalischen, *Pikrotoxin* nur aus sauren, nicht aus alkalischen Flüssigkeiten in Amylalkohol über. Petroleumäther und Benzin nehmen dagegen alle drei so wenig aus sauren wie aus alkalischen Lösungen auf.

Brucin wird sauren Flüssigkeiten durch Petroleumäther, Benzin und Aether nicht, durch Chloroform und Amylalkohol in ganz kleiner Menge entzogen, während *Strychnin* aus saurer Lösung in alle diese Flüssigkeiten gar nicht übergeht. Beide werden aus alkalischen Lösungen durch Benzin, Amylalkohol und Chloroform

leicht und vollständig, langsamer durch Aether und Petroleumäther aufgenommen.

Emetin verhält sich dem Strychnin fast vollkommen gleich, nur kann es durch Petroleumäther aus alkalischen Flüssigkeiten schneller vollständig ausgeschüttelt werden. Auch *Nicotin* und *Coniin* zeigen im Ganzen gegen die 5 Lösungsmittel ein gleiches Verhalten wie Strychnin. *Aconitin* dagegen geht in Petroleumäther weder aus saurer noch aus alkalischer, in Benzin und Aether nur aus alkalischer, in Amylalkohol und Chloroform in kleiner Menge auch aus saurer Lösung über.

Die Chinaalkaloide *Chinin*, *Chinidin* und *Cinchonin* werden aus sauren Flüssigkeiten von keinem der genannten Lösungsmittel aufgenommen. Alkalischen Flüssigkeiten wird das Chinin von Aether leichter, von warmem Petroleumäther schwerer entzogen als das Strychnin.

Bezüglich des *Atropins* und *Hyoscyamins* fügt Dragendorff seinen letztjährigen Angaben hinzu, dass beide auch aus alkalischen Lösungen nicht in Petroleumäther überwandern. Auch *Curarin* ist in Petroleumäther ganz unlöslich, und *Solanin* geht weder in Petroleumäther, noch in Chloroform und Benzin über. Die beste Abscheidungsmethode für Solanin ist das Ausschütteln aus warmer alkalischer Lösung mittelst Amylalkohol. Dabei ist zu beachten, dass seine Lösung in dieser Flüssigkeit beim Erkalten gelatinirt.

Das *Berberin* endlich, welches, obgleich kein Gift, immerhin zufällig einmal im Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung anwesend sein kann, wird, mit Ausnahme des Petroleumäthers, von allen anderen hier genannten Lösungsmitteln in kleinen Mengen sowohl aus saurer wie aus alkalischer wässriger Lösung fortgenommen, ohne dass eine vollständige Erschöpfung derselben durch eine dieser Flüssigkeiten erreicht werden kann.

Der Verfasser zieht aus diesen Ergebnissen seiner Arbeit den Schluss, dass man in solchen Fällen, wo man ohne irgend eine Vermuthung über das zu erwartende Gift an eine Alkaloiduntersuchung gehen muss, sich das Material durch successive Behandlung des sauren und dann des alkalisch gemachten Auszuges mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform in eine Anzahl von Proben zerlegen kann, von denen jede nur gewisse der bekannteren Alkaloide enthalten kann und demnach nur auf diese weiter zu prüfen ist. Er warnt endlich davor, sogleich auf Gegenwart einer Pflanzenbase zu schliessen, wenn nach dem besprochenen Verfahren ein krystallinischer Stoff erhalten werde, da sich auch Glucoside, organische Säuren und andere Körper, so namentlich auch Harnstoff, durch Ausschütteln vermittelst der genannten Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen isoliren lassen.

4) *Zur Sublimation der Alkaloide und andrer Gifte als Verfahren ihrer Ausmittelung*, von W. Guy (Pharm. journ. a. transact. Jun. Jul. Aug. Sept.) und L. Sedgwick (Transactions of the St. Andrews Graduates Assoc. 1867. — Brit. Rev. LXXXI. p. 262). Von Guy rührt bekanntlich die Methode her, durch Sublimation

der Beschläge im Marsh'schen Apparate Arsen und Antimon zu unterscheiden. Später hat Helwig (vgl. Jahresber. f. 1865.) eben dieses Verfahren bei einer grösseren Reihe unorganischer und organischer Gifte versucht und namentlich zum Nachweise der Alkaloide verwendet. Guy hat nun die von Helwig angegebene Art und Weise, wie die Alkaloide zu sublimiren sind, modificirt, indem er statt des von Helwig als Unterlage für den zu sublimirenden Stoff angegebenen Platinblechs Porcellan verwendet, wodurch das Alkaloid vor der Einwirkung allzu rascher und allzu starker Erhitzung behütet wird, und so das Phänomen der Sublimation mit grösserer Deutlichkeit zu beobachten ist. Das Object wird mit einem Glaswall von einem Kreisdurchmesser von $^{2}/_{3}$ Zoll und einer Dicke von $^{1}/_{8}$ Zoll umgeben, auf welche eine passende Scheibe von Fensterglas gelegt wird. Während Helwig mit seiner Verfahrungsweise beim Morphium und Strychnin keine crystallinischen Sublimate erhielt, gibt diejenige von Guy die schönsten Resultate. $^{1}/_{100}$ Gran Strychnin gab danach 14 Sublimate (11 vor dem Schmelzen des Alkaloides, 3 nachher), von denen nicht weniger als 8 crystallinisch waren, während 3 deutlich körnig erschienen. Von den körnigen Sublimaten gab ein an Gewicht nicht $^{1}/_{1500}$ Gran betragendes bei neuer Sublimation 5 weitere Sublimate, wovon wiederum zwei ausgezeichnet crystallinisch waren. Da das nämliche Resultat auch bei einem andern körnigen Sublimate erhalten wurde, schliesst Guy, dass $^{1}/_{1500}$ Gran Strychnin auf diese Weise nachgewiesen werden könne. Auch aus crystallinischen Absätzen von Strychnin, Morphium- und Strychninacetat, die weniger als $^{1}/_{1500}$ Gran wogen, konnte Guy characteristische crystallinische Sublimate gewinnen.

Guy hat ferner die Reihe der Körper, welche characteristische Sublimate liefern, erheblich erweitert; er gibt an, dass von 37 in seinen Untersuchungen begriffenen giftigen Substanzen 15 deutliche crystallinische Sublimate liefern — darunter auch das neue Alkaloid des Opiums, das Cryptopin, ferner Cantharidin, Camphor. Unter dem Rest befinden sich einzelne, welche, wie Papaverin, Paramorphin und Narceïn, im Allgemeinen wässrige, mit Crystalloiden gemischte Sublimate geben, bisweilen aber auch deutlich crystallinisch sublimiren. Auch viele Alkaloidsalze sublimiren crystallinisch, wovon Guy das essigsaure, schwefelsaure, salzsaure und phosphorsaure Strychnin, das schwefelsaure Atropin, Chinin und Chinidin, ferner das essigsaure Morphin hervorhebt. Das Sublimat des essigsauren Strychnins ist ganz gleich dem von Strychninum purum erhaltenen. Aber auch andre Substanzen liefern crystallinische Sublimate, z. B. Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Murexid, Tannin, Benzoë-, Wein- und Jodsäure, und selbst Blutflecke geben Sublimate, deren Untersuchung im Spectralapparate übrigens keinen Zusammenhang mit irgend einem Blutbestandtheile zeigt.

Guy hebt weiter das verschiedene Verhalten der einzelnen Körper beim Sublimiren als ein für ihre Erkennung wichtiges Mo-

ment hervor. Entweder verflüchtigen sie sich ohne Veränderung (unorganische Substanzen) und geben dann bald einen crystallinischen Beschlag (Acidum arsenicosum) oder einen amorphen (Hydrargyrum chloratum) oder sie confluiren, schmelzen bei starker Hitze, stossen lange seidenartige Krystalle aus und setzen sich langsam crystallinisch auf der kalten Platte ab (Hydrarg. bichloratum), oder sie schmelzen, verändern vorher ihre Farbe oder nicht, ändern den Platz oder nicht und lassen mehr oder weniger Kohlenrückstand (die meisten Alkaloide und verwandten Substanzen), wo dann das Sublimat entweder freie Krystalle (Veratrin) oder Ramificationen (Solanin) oder Büschel (Mekonin) darstellt. Einzelne, wie Strychnin und Cantharidin, geben vor und nach dem Schmelzen die charakteristischen Sublimate.

Nicht ohne Bedeutung sind die von Guy angegebenen Kunstgriffe zur Erhaltung guter Sublimate. Namentlich ist vor zu starker Hitze zu warnen, die Erwärmung muss eine allmälige sein, die Spitze der Flamme der 3—4 Zoll unter dem Porcellan zu haltenden Spirituslampe darf letzteres nicht berühren, trübt sich dann die obenliegende Glasplatte nicht, so hebt man die Lampe allmälig, bis der Beschlag sich bildet, dann zieht man die Lampe weg, da es sonst nicht zur Bildung des Sublimates kommt und legt eine neue Glasplatte auf.

Zur Identificirung des erhaltenen Sublimats hat man die Crystallform und das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien zu constatiren. Namentlich in Hinsicht der letzteren sind einzelne Irrthümer hervorzuheben, daraus hervorgehend, dass man, falls das Reagens selbst crystallisirt, dessen Crystallisationen für Veränderungen am Sublimate ansieht, oder dass man die Einwirkung des Wassers auf das fragliche Alkaloid, wenn man ein Reagens in wässriger Lösung zusetzt, als die des Reagens betrachtet. Guy betont deshalb mit Recht, dass die Crystallformen der Reagentien vorher gekannt werden müssen, und dass es am zweckmässigsten ist, Reagentien, die keinen Rückstand hinterlassen (Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren) oder doch Salze von einer einzigen oder höchstens 2 bestimmten Crystallformen zu benutzen und überall mit dem Wasser zu beginnen. Man vermeidet dabei sehr concentrirte Lösungen, da dadurch der gebildete Niederschlag oft in Folge massenhafter Crystallisation des Reagens verdeckt wird, doch lässt sich, sobald die characteristischen Crystalle in Folge der Reaction erscheinen, das überflüssige Quantum des Reagens mit Fliesspapier aufsaugen und durch 2—3malige Tränkung des Fleckes mit destillirtem Wasser, das man auf dieselbe Manier entfernt, das Auftreten massenhafter Reagens-Crystalle verhüten. Das beste Lösungsverhältniss ist nach Guy für Pikrinsäure, für doppelt chromsaures Kali, rothes Blutlaugensalz und Nitroprussidnatrium 1 : 100.

Sehr wesentlich ist Guy's Entdeckung, dass auch die nicht crystallinischen Sublimate der für gewöhnlich crystallinisch sublimirenden Alkaloide mit diversen Reagentien höchst charakteristi-

sche Reactionen liefern. Dies ist um so wichtiger, als manchmal auch bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln die Sublimation schlechte Resultate liefert, was, da nach Guy's eigner Erfahrung dies sogar bei der arsenigen Säure geschieht, bei den Alkaloiden um so leichter der Fall sein kann, da diese, wie der Farbenwechsel andeutet, Verändrungen unterliegen. Guy fand, dass bei allmähligem Erhitzen von Strychnin und Morphium dreierlei Arten von Sublimaten erhalten werden, zuerst deutliche crystallinische, dann eine kleine Anzahl farbloser, uncrystallinischer, die Guy als *wässrige Sublimate* bezeichnet, endlich eine grössere Anzahl gelber oder gelbbrauner, die er als *rauchige Sublimate* bezeichnet, und die sich unter derselben Form, wie die wässrigen, wahrscheinlich mit empyreumatischen Stoffen gefärbt, darstellen. So lange der Dampf des zu sublimirenden Alkaloids farblos ist, lagert er sich wie ein Nebel ab, in welchem allmählig schneeweisse Flocken, meist von runder Gestalt, die sich oft zu grössern vereinigen, entstehen, und diese Flocken geben das crystallinische Sublimat; der vor der Bildung dieser Flocken sich bildende Beschlag auf dem Glase und der spätere besteht mikroskopisch nur aus dicht gedrängten, farblosen, selten confluirenden Tropfen oder von vorn herein aus einem Systeme mit deutlichen Intervallen (wässrige und rauchige Sublimate.) Diese letzteren Sublimate, welche bei den Alkaloiden die überwiegende Zahl (nach Guy beim Morphium unter 100 34 crystallinische, 58 wässrige und 8 rauchige Beschläge) bilden, können mit Reagentien behandelt zur Identification der Alkaloide benutzt werden, indem die Reactionen sogar manchmal characteristischer hervortreten wie bei den crystallinischen Sublimaten, was er durch die folgenden Angaben über die betreffenden Reactionen beim Morphium darzuthun versucht.

Reactionen auf die Sublimate des Morphiums.

Bei Einwirkung von destillirtem Wasser gab das crystallinische Sublimat im ersten Versuche sofortige Lösung und der trockene Fleck zeigte kleine Crystalle und Crystalloide; bei dem zweiten Versuche sofortige Bildung von Crystallen in allen Richtungen. Im wässrigen Sublimat entwickelten sich sofort kleine, glänzende, nach dem Austrocknen deutlich bleibende Crystalle (bei einem zweiten Versuche im Augenblick grosse Rosetten). Im rauchigen Sublimat wurde beobachtet: Unmittelbares Auftreten ungemein grosser wie geflügelter, mit strahlenden Linien gezeichneter Crystalle (Versuch 1). Sofortiges Auftreten der gleichen Crystalle und Rosetten, deren sich allmälig immer mehr entwickeln; dieselben bleiben auch beim Eintrocknen (Versuch 2). Bei Zusatz von Salzsäure (Verdünnung von 1 : 20) löst sich das crystallinische Sublimat sofort und beim Eintrocknen finden sich Bündel von Nadeln und Prismen, hauptsächlich an den Rändern, im Centrum zahlreiche cubische Crystalle. Das wässrige Sublimat gibt sofortige Lösung; beim Vertrocknen ein kleines und ein grösseres Bündel; viele cubische Crystalle. Am rauchigen Sublimat entsteht keine unmittelbare Wirkung; es lösten sich nach einiger Zeit breite irreguläre Fragmente ab; auf

der trocknen Stelle keine Bündel, sondern zahlreiche cubische Crystalle.

Durch Zusatz von Pikrinsäure (1/200) zeigt das crystallinische Sublimat folgende Veränderungen: Das Fluidum wird augenblicklich dicker, gelb im reflectirten, schwarz im durchfallenden Lichte.. Allmälige Lösung der Crystallflecke. Auf der Oberfläche schwimmt dicker Schaum mit flottirenden Crystallbündeln. Auch am Glase treten Crystalle wie zerstreute Blumenblätter hervor. Nach Eintrocknung sind die Crystalle noch sichtbar; am Rande des Fleckes zeigen sich dicke dunkle Massen. Am wässrigen Sublimat tritt ebenfalls unmittelbare Verdickung und reichlicher dicker Schaum auf; ferner augenblickliche Bildung schwarzer Körnchen in den Kugeln. Keine Crystalle. An der Eintrocknungsstelle sind die Kügelchen in der Form unverändert, jedoch gefleckt. Das rauchige Sublimat zeigt unmittelbare Verdickung der Flüssigkeit und Auftreten dunkler Flecke, Ringe und Linien in den Kugeln. Von einzelnen gehen sparsame glänzende Crystallbündel aus. An der Eintrocknungsstelle ist die Form der Tropfen unverändert; einige erscheinen goldig, andere schwarz gestreift. Am Rande entstehen dunkle Massen; keine Crystalle, die Pikrinsäurecrystalle abgerechnet.

Doppeltchromsaures Kali (in Lösung von 1 : 100) bedingt unmittelbare Lösung des crystallinischen Sublimats, obenauf schwimmen büschlige Formen und glänzende Crystalle, Rosetten, Sterne und geflügelte Crystalle schiessen an und bleiben auch beim Eintrocknen deutlich. Im wässrigen Sublimat gibt dieses Reagens Anlass zum sofortigen Auftreten zahlloser, glänzender Crystalle, von ähnlicher Beschaffenheit, ausserdem auch Formen, die aus Ringen und Prismen zusammengesetzt sind; auch diese Crystalle, von denen einzelne obenauf schwimmen, bleiben im eingetrockneten Flecke sichtbar. Kaliumbichromatlösung bewirkt sofortige Lösung des rauchigen Sublimats, dann gruppenweises Auftreten äusserst grosser und hübscher Krystalle, nach Art neben einander gestellter Brillanten, oder von einem bestimmten Centrum ausgehender schöner Federn; neben diesen Crystallgruppen, von denen einzelne das ganze Gesichtfeld ausfüllen, kommen auch freie Crystalle, darunter auch 4—6seitige Prismen vor, die wie die Crystallgruppen im eingetrockneten Flecke deutlich bleiben.

Nitroprusidnatrium (1 : 100) lässt im crystallinischen Sublimat auf der Stelle flockigen Schaum und Rosetten entstehen, in dem eingetrockneten Flecke finden sich Spuren des ursprünglichen Sublimats, soweit solches nicht in Lösung übergegangen. Das Reagens bedingt im wässrigen Sublimat momentan Bildung dünner und dicker Crystalle, in der eingetrockneten Stelle finden sich zahlreiche runde Flecken neben undeutlichen Nitroprusidnatriumcrystallen. Im rauchigen Sublimat treten an den rauchigen Tropfen sofort unzählige, glänzende Crystalle, mit dunkel begränzten Contouren und in verschiedenen Formen (Rosetten, Scheeren, geflügelte Crystalle) auf; der eingetrocknete Fleck zeigt die rauchigen Tropfen angefüllt mit dicken, dunkeln Crystallen, ausserdem wird fast das ganze Ge-

sichtsfeld von zahllosen kleinen Crystallen eingenommen, neben welchen sich auch einzelne undeutliche Nitroprusidnatriumcrystalle präsentiren.

Schliesslich fasst Guy die Frage ins Auge, ob in einem medico-forensischen Falle nach Extraction von etwa $^1/_{1000}$ Gr. Strychnin mit Aether, Chloroform oder Benzin es besser sei, das Depositum zur Anfertigung von Sublimaten zu benutzen oder aus der Lösung direct eine gleiche Reihe von Strychninflecken darzustellen und der Prüfung zu unterwerfen. Guy fand bei vergleichenden Versuchen, dass das erstere vorzuziehen sei, da die Sublimate gegen die Reagentien viel empfindlicher als gleich schwere Absätze aus Extractionsflüssigkeiten zu sein scheinen. Absätze von $^1/_{5000}$ Gran gaben die Farbenprobe von Otto nicht deutlich, wohl aber Sublimate; Kalibichromat gab mit Sublimaten von diesem Gewicht Crystallbildung, nicht aber mit Absätzen, Pikrinsäure, die Guy als das empfindlibhste Strychninreagens bezeichnet, mit beiden und sogar noch mit Sublimaten von $^1/_{10000}$ Gran.

L. Sedgwick hat gegen dieses Verfahren zum Nachweise der Gifte, das wir wohl am besten als *Microsublimation* bezeichnen, eine Anzahl von Einwänden erholen, die zum Theil sicher nicht ganz unberechtigt sind. Wenn wir in's Auge fassen, dass es sich um kleine und kleinste Giftmengen (Alkaloide) bei forensischen Untersuchungen handelt, so ist die Möglichkeit einer Zerstörung derselben durch die Hitze sowie der Verflüchtigung durch die Ritzen des Apparates nicht von der Hand zu weisen. Ausser diesen Punkten betont Sedgwick, dass das nämliche Alkaloid verschiedene Crystallformen bei Sublimation liefert und dass manche Alkaloide Sublimate von gleicher Form liefern, so dass sie nicht unterschieden werden können. So Strychnin und Santonin, Morphin und Pikrotoxin, Codein und Santonin, wo man zwar typische Crystalle des reinen Alkaloids erhalten kann, aber auch andere erhält, die sich täuschend ähnlich sehen. Das Auftreten der letztern hängt nach Sedgwick von zum Theil völlig der Controlle sich entziehenden Momenten ab: von der kürzeren oder längeren Dauer der Sublimation, von der geringeren oder grösseren Reinheit, von der Natur der Beimengungen, von Differenzen der angewendeten Hitze und von der Temperatur des Glases, woran die Sublimate aufgefangen werden. Farbenproben hält Sedgwick für mikroskopische Untersuchungen unzulässig, da, je stärker die Vergrösserung ist, um so weniger die Farbenänderungen zu constatiren sind. Auf amorphe Niederschläge durch Reagentien kann man keine Schlüsse bauen, auf crystallinische allerdings mehr, so bald diese als leicht zu erhalten, als constant und sich in der Form gleichbleibend herausstellen; es ist aber dabei im Wege, dass dieselben sich dann bilden, wenn Alkaloid und Reagens beide in Lösung sich befinden. Wozu, fragt Sedgwick, sublimiren, wenn man wieder lösen muss? Sedgwick legt übrigens auf die mikroscopischen Crystalle an sich viel Werth und bezeichnet namentlich die *Jodosulfate* der Alkaloide als leicht zu erhalten und äusserst characteristisch. Diesen

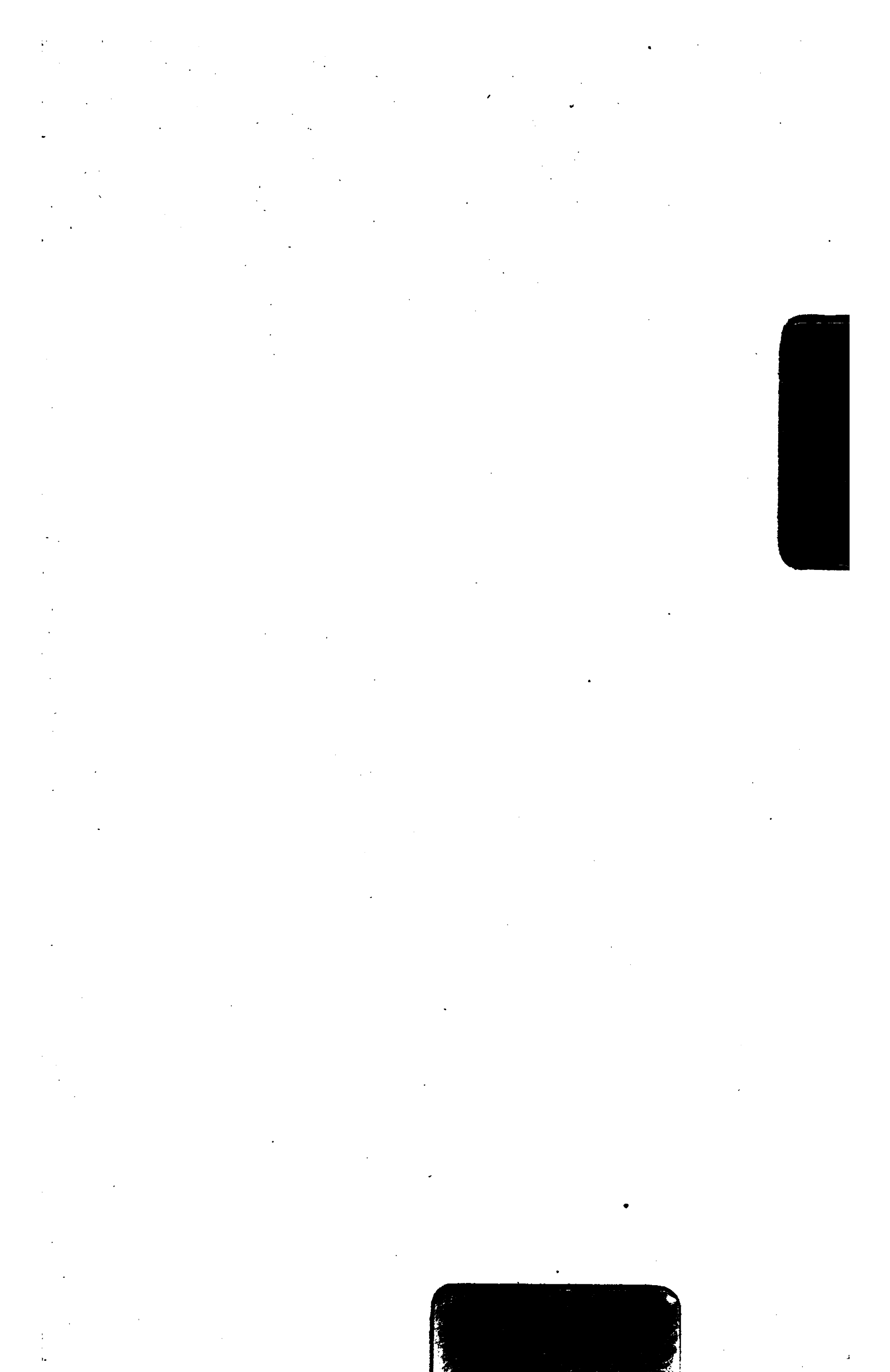
verspricht er in toxicologischer Hinsicht eine Zukunft, zumal da man aus der Verbindung durch sehr schwaches Erwärmen das Jod austreiben und dann die Substanz mit Reagentien behandeln kann. Um die Jodosulfate zu erhalten, wird die verdächtige, auf ein kleines Volum gebrachte Substanz zunächst mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure behandelt, davon ein Tropfen auf ein Objectglas gebracht und ein Tropfen Jodsolution nahebei gebracht. Man lässt durch Bewegung des Objectglases beide zusammenlaufen, und die nach wenigen Secunden, wo Abstossung stattfindet, confluenten Liquida lässt man durch Veränderung der Position über das Objectglas laufen, wobei man, was abtropfen will, auf ein anderes Glas träufelt u. s. w. Dann bilden sich rasch durch ihre Form und ihre meist röthlichbraune oder rothe Farbe ausgezeichnete Krystalle, zu deren Erkenntniss namentlich das Verhalten in polarisirtem Lichte von Nutzen ist. Genauere Abbildungen der einzelnen Krystalle würden gewiss sehr erwünscht sein.

5) *Ueber Farbenproben*, von Horsley (The toxicologists guide p. 66). Wie kleine Spuren eines Alkaloids durch Farbenproben ausgemittelt werden können, zeigt Horsley in Bezug auf Strychnin in folgender Weise. Von einer Solution von 1 Gr. Strychnin. purum in 4 Tropfen Essigsäure und 96 Tropfen Wasser, die also in 1 Tropfen $^1/_{100}$ Gran Strychnin enthielt, wird 1 Tropfen mit 999 Tropfen Wasser gemischt und dieser Lösung $^1/_2$ Gran Ferridcyankalium zugesetzt. Davon wird 1 Tropfen auf einem sehr kleinen Porcellanschälchen allmälig zur Trockne verdampft. Wird nun mit einem Glasstäbchen, das an der Spitze mit farbloser Schwefelsäure benetzt ist, der trockne gelbe Fleck berührt, so zeigt sich die bekannte Farbenprobe, wonach somit diese $^1/_{300000}$ Gran *reines* Strychnin nachweist. Bei Anwendung von doppeltchromsaurem Kali konnte nur $^1/_{10000}$ Gran nachgewiesen werden. Horsley glaubt, dass man aus den Farbennüancen bei dem ersten Verfahren einigermassen im Stande sei. die Grösse einer *Spur* von Strychnin zu bestimmen, indem bei Verdunstung mehrerer Tropfen die Reaction stets in bestimmter Weise an Deutlichkeit zunimmt.

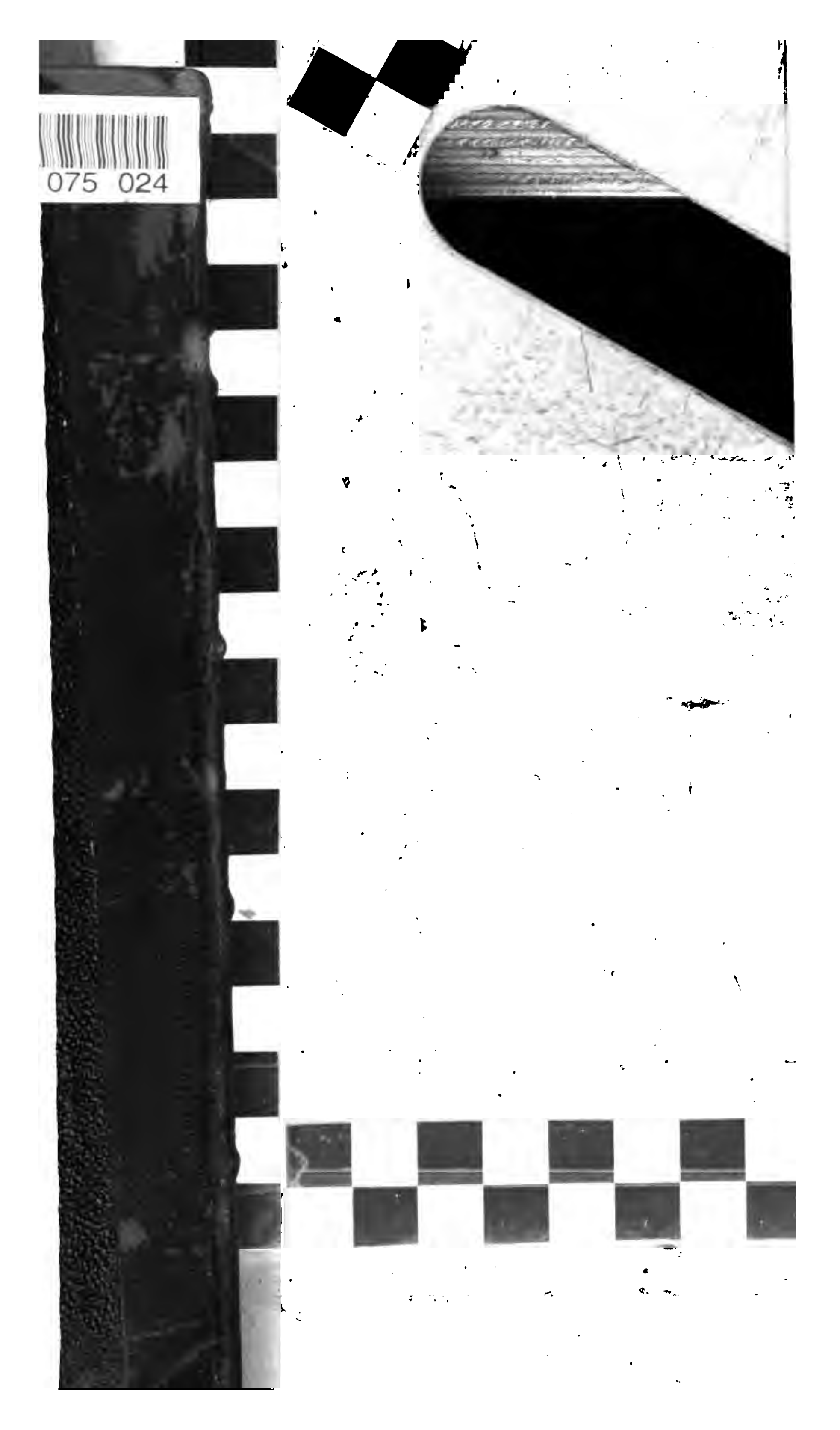
I. Namen-Register.

II. Sach-Register.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.






075 024